PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 21/22. 1./15. November 1920. 21. Jahrgang.
Redaktionsschluß für No. 23/24 am 5. Dezember 1920.

INHALT:

Vorträge und Diskussionen der 86. Naturforscherversammlung in Nauheim vom 19.—25. September 1920:
W. Hallwachs, Lichtelektrizität als Funktion des Gasgehalts. S. 561.
H. Dember, Über die Beeinflussung der Lichtelektrizität durch ein Magnetfeld. S. 568.
A. Wigand, Messungen der Ionisation und Ionenbeweglichkeit bei Luftfahrten. S. 571.
F. Dessauer, Versuche über Zerstreuung von Röntgenstrahlen. S. 571.
J. Herweg, Die elektrischen Dipole in flüssigen Dielektrizis. S. 572.
C. Ramsauer, Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen. S. 576.
M. Born, Eine direkte Messung der freien Weglänge neutraler Atome. S. 578.
O. Stern, Eine direkte Messung der thermischen Molekulargeschwindigkeit. S. 582.
R. Fürth, Die statistischen Methoden der Physik und der Begriff der Wahrscheinlichkeitsnachwirkung. S. 582.
H. Rausch von Traubenberg, Über eine Methode zur direkten Bestimmung der Reichweite von α-Strahlen in festen Körpern. S. 588.
D. Vorländer, Ableitung der molekularen Gestalt aus dem kristallinisch-flüssigen Zustand. S. 590.
O. Hahn, Protactinium, seine Lebensdauer und sein Gehalt in Uranmineralien. S. 591.
I. Traube, Über den Bau der Atome und Moleküle. Ältere und neuere Theorien. S. 592.
F. Skaupy, Elektrizitätsleitung und Konstitution flüssiger Metalle und Legierungen. S. 597.
A. Reis, Über eine Methode zur Identifizierung der Träger von Emissions-Bandenspektren. S. 601.
W. Nernst, Zur Kenntnis der photochemischen Reaktionen. S. 602.
J. J. P. Valeton, Kristallwachstum und chemische Affinität. S. 606.
F. Rinne, Grundzüge des feinbaulichen Wesens der Kristalle. S. 609.
W. Lenz, Beitrag zum Verständnis der magnetischen Erscheinungen in festen Körpern. S. 613.
W. Pauli jr., Quantentheorie und Magneton. S. 615.
P. P. Ewald, Abweichungen vom Braggschen Reflexionsgesetz der Röntgenstrahlen. S. 617.
A. Sommerfeld, Schwebende Fragen der Atomphysik. S. 619.
E. Wagner, Über Spektraluntersuchungen an Röntgenstrahlen. S. 621.
A. Landé, Über Würfelatome. S. 626.
R. Pohl, Über lichtelektrische Leitfähigkeit in Kristallen. S. 628.
G. Hertz, Über Absorptionslinien im Röntgenspektrum. S. 630.
H. Busch, Widerstände mit rückfallender Charakteristik. S. 632.
E. Gehrcke u. E. Lau, Über die Struktur der Balmerserie. S. 634.
Chr. Füchtbauer, Über eine neue Art der Erzeugung von Spektrallinien durch Einstrahlung (Fluoreszenz). S. 635.
W. Grotrian, Gesetzmäßigkeiten im Spektrum des Neons. S. 638.

Besprechungen:
L. Rougier, Die Materialisierung der Energie. S. 643.
W. Ostwald, Die Farbenlehre. S. 644.
— Die Harmonie der Farben. S. 644.
— Die Farbschule. S. 644.
— Der Farbkörper und seine Anwendung zur Herstellung farbiger Harmonien. S. 644.
H. Diels, Antike Technik. S. 645.
A. March, Theorie der Strahlung und der Quanten. S. 646.

Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1920/21. S. 646.
Tagesereignisse. S. 647.
Personalien. S. 647.
Angebote. S. 648.

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN VON DER 86. NATURFORSCHERVERSAMMLUNG IN NAUHEIM VOM 19.—25. SEPTEMBER 1920.

W. Hallwachs (Dresden), Lichtelektrizität als Funktion des Gasgehalts.

Über vier mit dem gleichen Ziel, nämlich die Abhängigkeit der Lichtelektrizität der Metalle vom Gasgehalt festzustellen, im Physikalischen Institut Dresden von den Herren Sende, Simon, Suhrmann und mir ausgeführte Arbeiten möchte ich berichten.

Bei der an Metallen beobachteten Lichtelektrizität spielen die Gase, welche sich auflagern, und die, welche aufgenommen sind, eine doppelte Rolle, wie es sich mir seinerzeit, angeregt von einem Versuchsergebnis des Herrn Lenard, durch die Tatsache aufdrängte, daß frisch gereinigte Metalloberflächen nach dem Verbringen in ein kleines, geschlossenes Gefäß eine Lichtelektrizität ergaben, die zuerst etwas ansteigt und erst später, nach Überschreiten eines Maximums, langsam ins Abfallen kommt. Dies führte zur Auffassung, daß zwar einerseits die sich allmählich auflagernde Gasschicht eine Elektronen absorbierende Wirkung ausübt, andrerseits aber das Einlagern von Gasmolekülen zwischen die Metallatome eine die Elektronenabtrennung befördernde. Diese Auffassung wurde nach zwei Richtungen in ihren Konsequenzen mit positivem Ergebnis in unserm Institut verfolgt.

Erstens fand Herr Ullmann, daß entgegen den früheren ziemlich widersprechenden Ergebnissen, wenn man nur schnell genug arbeitete, um die Ermüdung zu vermeiden, die Lichtelektrizitäten an Zink, bei Atmosphärendruck gemessen, in H, Luft und CO^2 sich verhielten wie 1 : 3 : 7, und daß Zufügen von Wasserdampf (80proz. Sättigung bei Zimmertemperatur) sie auf das 2,5 fache brachte. Im Anschluß an die Theorie der Phosphoreszenz von Herrn Lenard entwickelte sich die Vermutung, daß hier die Dielektrizitätskonstante des Gases bestimmend sei, was eine Arbeit von Herrn Paech in unserm Institut, in den Folgerungen als richtig

erwies, indem in Methyläther, Äthylen und namentlich in NH^3 die Lichtelektrizität besonders groß war, in NH^3 fünfmal so groß wie in Luft[1]).

Zweitens gelang es Herrn Wiedmann[1]) ein Verfahren zu gewinnen, um Kalium zu entgasen, indem er es langsam und vorsichtig mehrfacher Destillation unterwarf, bei welcher man schließlich das Gas stufenweise, jedesmal nur in kleineren Mengen, entfernte und die Destillation unterbrechend wegpumpte, so daß der Druck immer sehr klein blieb. Dabei nahm die Lichtelektrizität ab und konnte schließlich auf etwa 1 Proz. ihres Wertes gebracht werden, schon weit früher war der sich gleichsam überlagernde selektive Photoeffekt verschwunden. Wenn andere Beobachter diese Versuche nicht zum selben Ziel gebracht haben, so liegt dies meiner Ansicht nach daran, daß sie die Entgasung nicht erreicht haben. Auch die neusten diesbezüglichen Versuche der Herren Elster und Geitel[2]) bedienen sich leider eines zu primitiven Verfahrens. Über die Vorsichtsmaßregeln dabei soll später, bei Besprechung des Platins, einiges gesagt werden.

Die Fortsetzungen dieser Gasentleerungsversuche fanden mit Pt statt, da sich mit diesem die lichtelektrische Gasentleerungskurve in vielen Punkten während des Verlaufs der Entleerung ohne größeren Zeitverlust aufnehmen ließ und da Versuchen mit Pt voraussichtlich durchschlagendere Überzeugungskraft innewohnen würde, wie solchen mit K oder mit Zn[3]). K zeigt ja lichtelektrisch verwickelte Verhältnisse und besondere experimentelle Schwierigkeiten, da man die ganze Zelle erwärmen muß, sich nicht auf kleine Teile derselben beschränken kann, und bei den Versuchen mit Zn war die Entgasung durch Schaben bewirkt worden, ein Prozeß, bei dem man nicht recht übersah, was eigentlich geschieht. Ich möchte zufügen, daß meiner Erfahrung nach dabei erstens die adhärierende Gashaut mechanisch weggenommen wird, außerdem aber die Erwärmung der Platte wesentlich zur Beseitigung aufgenommenen Gases mitwirkt, wenigstens wird im allgemeinen die Platte lichtelektrisch um so empfindlicher, je wärmer sie sich beim Reinigen anfühlt. Ferner scheint beim Zn das Gas nicht im geschmolzenen Zustand einzutreten und dann beim Erkalten gefangen zu werden, sondern erst in den festen Körper, aber nur wenig weit, einzudringen, so daß die inneren Schichten gasleer bleiben.

Beim Pt sollte, nach der oben geschilderten Auffassung der doppelten Gaswirkung, beim Gasaustreiben die Lichtelektrizität zuerst ansteigen, dann ein Maximum überstreichen und schließlich wieder stark herabgehen. Der Grad, in welchem letzteres geschah, mußte die Frage zu entscheiden gestatten, für welchen Bruchteil der Lichtelektrizität das Vorhandensein von Gas notwendig ist. Ich will vorausnehmen, daß sich für diesen Bruchteil schließlich 99,9 Proz. ergaben.

Das Vorhandensein des Maximums nachzuweisen, gelang zunächst Herrn Kober, über dessen Versuche, nachdem er im Krieg gefallen war, kurz berichtet worden ist[1]). Er fand auch, daß diesseits des Maximums nach Abstellen des Glühens, wo dann wieder Gas aus dem umgebenden Metall hinzudiffundieren mußte, die Lichtelektrizität allmählich abnahm, jenseits des Maximums aber allmählich stieg. Auch Herr Stumpf beobachtete in unserem Institut bei Pd und Wasserstoff Andeutungen des Maximums[2]).

Wenn diese Versuche mit Pt die Frage nach der Notwendigkeit der Gase bei der Lichtelektrizität der Metalle zum Abschluß bringen sollten, war jede Fehlerquelle, welche allenfalls bei den Koberschen Arbeiten, die vielfach noch den Charakter von Vorversuchen trugen, einspielen konnte, eingehend zu prüfen, das Ergebnis gegen sie zu sichern. Diese Arbeit führte zunächst Herr Dr. Sende in seiner Dissertation aus und, als auch er ins Feld mußte, Herr Dr. Simon, der die Arbeit zum Abschluß zu bringen vermochte.

Als Reagens für die Fehlerquellen und als Beweismittel ihrer Beseitigung diente die Anbringung eines Zwillings der zu glühenden Platinfolie in der lichtelektrischen Zelle (einer innen versilberten Kugel von schließlich 20 cm Durchmesser[3])), welche „Prüffolie" in den Versuchen keine Glühungen erfahren sollte. War die Wirksamkeit der Fehlerquellen (Wandladungen durch Thermionen, Leitfähigkeit des Versuchsraumes, zu beträchtliche Wirkung der beim Glühen entwickelten Wärme auf die umgebenden Körper in der Zelle und dadurch veranlaßte Gasentbindung und Gaszuleitung durch Diffusion durch die Zuleitungen) beseitigt, so mußte die Prüffolie während der Versuchsreihen lichtelektrisch ungeändert bleiben.

Mit Hilfe dieser Prüffolie konnte zunächst

1) Die im Vorigen erwähnte Literatur ist angegeben in G. Wiedmann und W. Hallwachs, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 107—120, 1914.

2) J. Elster † und H. Geitel, Diese Zeitschr. **21**, 363—387, 1920. Vielleicht ist aber S. 366, Zeile 1—6 kurze Zeit, solange aus dem Draht nicht wieder Gas zudiffundierte, Entgasung da gewesen, als die Lichtelektrizität wegblieb.

3) H. Küster, Diese Zeitschr. **15**, 68—75, 1914.

1) W. Hallwachs, Diese Zeitschr. **16**, 95, 1915.

2) F. Stumpf, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 989—994, 1914.

3) Die Versuchsanordnung soll in den Ann. d. Phys. näher beschrieben werden.

festgestellt werden, daß Wandladungen und Leitfähigkeit außer Spiel waren, aber aus den umgebenden Körpern durch die erzeugte Wärme sowohl, als auch durch Diffusion von den Elektroden her Gase herangebracht wurden. Beides ließ sich dadurch ganz geringfügig machen, daß immer nur kurze Glühungen unter Einschaltung von Zwischenpausen stattfanden. Dieses Verfahren gestattete auch jeweils nur sehr kleine Gasmengen in die Zelle zu bringen und mit Hilfe des Mc Leod das Fortschreiten der Entgasung quantitativ im einzelnen zu verfolgen, bis dann schließlich weitere Glühungen kein Gas mehr herausbrachten, der Druck im Mc Leod je nach der Geduld, die man verwendete, auf 10^{-5} mm oder weniger verblieb. Einige 10^{-5} mm machten übrigens lichtelektrisch nichts mehr aus. Im Verlaufe der Versuche war auch das Pumpverfahren folgeweise verbessert worden: auf die Gaedesche *Hg*-Pumpe folgte die Molekularpumpe, dann die Diffusionspumpe mit der Molekularpumpe, als Vorpumpe ein geradezu ideales Entleerungsverfahren, welches gestattet, fast ohne jede Wartung 4 Wochen lang die Gasleere auf 10^{-6} mm zu erhalten. Ein Vorvakuum von 60 Liter Inhalt unterstützte vielfach die Schnelligkeit der Wegbringung der durch das Glühen entwickelten Gase. Da nicht bloßes Auspumpen, sondern nur Erhöhung der Temperatur Gasabgabe der Wände und der inneren Apparatteile in den Versuchsraum bewirkt, führte das geschilderte Glühverfahren, bei dem die inneren Teile einschließlich der Wände kalt blieben, sehr gut zum Ziel. Dies bildet einen Vorteil gegenüber dem Fall thermionischer Versuche, wo das Glühen während der Versuche immerzu fortgesetzt werden muß, in unserem Falle dagegen sich z. B. auf je 10 sec beschränken kann. — Das letzte, gegen das man sich noch zu schützen hat, ist die Zudiffusion von Gasen von den Elektroden her. Der lichtelektrische Vergleich der Mitte der Folien mit näher an den Einklemmungsstellen gelegenen Stellen, der unter Verbindung eines nur ganz kleinen Lichtfleckes geschehen kann, zeigte, wie in der Mitte die Entgasung weiter fortschritt als an den von ihr entfernten Stellen (s. Fig. 2). Die Anwendung langer Folien und Bestrahlung lediglich der Mitte derselben drückte diese Wirkung der Gasdiffusion genügend herab (Simon).

Das Schlußergebnis aller Versuche möge durch eine der gewonnenen Kurven dargestellt werden, bei welcher als Abszisse die Zahl der Glühungen dient, als Ordinate die Lichtelektrizität in Skalenteilen in der Sekunde. Die Versuchsdauer betrug 13 Stunden.

Von einem meist kleinen Anfangswert aus

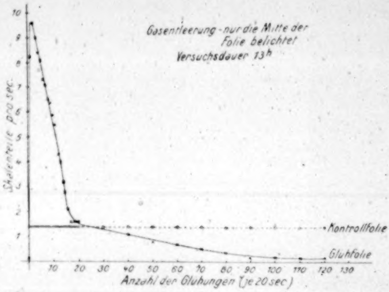


Fig. 1.

steigt die Lichtelektrizität zu einem Maximum um so rascher auf, je näher der Glühstrom an den Durchschmelzstrom heranreicht. Sollen viele Punkte der aufsteigenden Kurve gewonnen werden, so ist der Glühstrom verhältnismäßig schwach zu wählen. Da das Maximum in verschiedenen Versuchen nur wenig verschiedenen Wert besitzt, während der Anfangswert von der Vorgeschichte abhängt und sich in weitem Gebiet willkürlich einstellen läßt, so ist es zweckmäßig, beim Vergleich der verschiedenen Werte diese auf das Maximum zu beziehen und nicht auf den Anfangswert. Nach Erreichung des Maximums geht die Lichtelektrizität mit der weiteren Gasaustreibung herab. Um ganz frei von Stoßionisation zu messen, wird nach dem Austreiben einer Gasportion die lichtelektrische Messung erst dann ausgeführt, wenn wieder bis auf mindestens 5×10^{-4} mm ausgepumpt ist, bzw. noch weiter in den späteren Teilen der Versuchsreihen, wo dann der Druck auch nach den Glühungen nur wenig und immer weniger ansteigt. Die Prüffolie bleibt während des ganzen Versuchs konstant. Bis zu welchem Endwert der Lichtelektrizität man herab kommt, hängt davon ab, wie weit es gelingt an denjenigen Strom heranzukommen, bei welchem Durchschmelzen eintreten würde. $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ des Maximums läßt sich ohne Unfall, d. h. ohne Durchschmelzen erreichen, ob noch weniger, das hängt vom Glück ab. Es gelang zunächst bis auf $^1/_{60}$ des Maximums herunterzukommen. Um noch weiter zu gelangen, wird der Strom schließlich bis zum Durchschmelzen verstärkt, wonach mit der lichtelektrischen Messung fortgefahren werden kann, wenn nicht gerade unglücklicherweise die Schmelzstelle der Folie im Gebiet des Lichtfleckes liegt. Die Lichtelektrizität ist dann unter die Beobachtungsgrenze gesunken, d. h. bei unserer Anordnung unter ein Tausendstel des Maximums. Daß dieses Verschwinden nicht an einer Störung infolge des Durchschmelzens liegt,

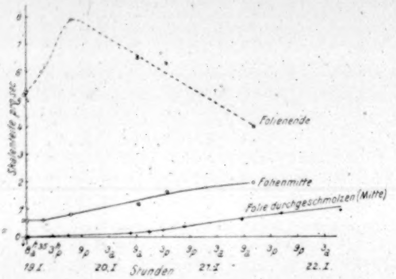


Fig. 2.

ergibt sich daraus, daß sie mit der Zeit wieder langsam hervortritt. Die obige Fig. 2 zeigt den Wiederanstieg in den ersten drei Tagen, für den Fall langsamster Gaszufuhr (Druck dauernd auf unter 10^{-6} mm gehalten), wo Gas nur durch die Diffusion längs der Folie nach der Mitte herankommt, wie sich durch lichtelektrischen Vergleich mit den Enden der Folie ergibt.

Daß die Lichtelektrizität über das Maximum von rückwärts her bei geeigneter Gaszufuhr läuft, wurde in vielen Versuchen festgestellt. Dabei ging man gewöhnlich von dem vor dem Durchschmelzen erzielten Endwert aus. Gas von geeignet gewählten Drucken blieb während geeignet gewählter Zeiten in Berührung mit der vorher entgasten Platte, nach dem Wiederauspumpen bis über die Stoßionisationsgrenze fand die Messung der Lichtelektrizität statt. Es ließen sich dann genügend viel Punkte der Kurve bestimmen, das Maximum von hinten durchlaufen. Daran konnte wieder ein Entgasungsversuch, an diesen wieder ein Gaszufuhrversuch angeschlossen werden und so fort (s. z. B. Fig. 3). Wird möglichst schnell die vorher entgaste Platte in Volldruck gesetzt und die Lichtelektrizität sofort in Volldruck gemessen, so pflegt sie gerade das Maximum von hinten durchlaufen zu haben und nimmt dann schnell weiter ab. Durch bloßes Pumpen läßt sich die Luft nicht wieder von dem Metall entfernen, sondern beim Auspumpen, nachdem die Platte genügende Zeit im Volldruck gewesen war, liefert sie in bester Gasleere ungefähr wieder dieselbe Lichtelektrizität wie zu Anfang im Volldruck. Erst durch Steigerung der Temperatur, durch Glühen, geht das Gas wieder weg. Das Maximum hat beim Durchlaufen von hinten einen etwas geringeren Wert wie beim Durchlaufen von vorn, was begreiflich ist, weil in letzteren Fall die absorbierende, adhärierende Gasschicht fortgenommen, im ersteren Fall aber schon teilweise gebildet ist, wenn die Messung der Lichtelektrizität stattfindet. Da die Zufuhr von Luft zur vorher entgasten Platte das Durchlaufen der Kurve von hinten über das Maximum weg bewirkt, ergibt sich, daß nicht etwa der H, wie es vielfach hypothetisch angenommen worden ist, das Gas ist, welches die Lichtelektrizität erzeugt. Es wirken vielmehr trockene Luft, feuchte Luft oder H bei der Zufuhr zur vorher entgasten Platte ganz analog. Nach früheren Versuchen hat H eine quantitativ erheblich geringere Wirkung wie Luft.

Die geschilderten Versuche erweisen, wie ich denke, schlagend, daß für die 99,9 Proz. der im Maximum beim Pt beobachteten Lichtelektrizität Vorhandensein von Gas im Metall notwendige Bedingung ist. Man kann also von der Lichtelektrizität der Metalle selbst eigentlich nur sprechen, wenn darunter nicht reine, gasfreie Metalle verstanden werden, sondern Gasmetalle, wie wir sie im allgemeinen vor uns haben. Zu einem entsprechenden Ergebnis war vorher Herr Wiedmann mit dem K und Herr Küstner mit geschabtem Zn gelangt.

Der Einfluß des Gases wurde dann noch in einer gerade beendigten Arbeit des Herrn Suhrmann in anderer Richtung untersucht. Die erste Schicht des Gases, offenbar das, was adhäriert und Elektronen absorbiert, geht sehr leicht weg, so daß sehr vorsichtig geglüht werden muß, wenn mehrere Punkte des aufsteigenden Astes beobachtbar sein sollen. Mit dem Weggehen dieser Schicht muß sich aber die rote Grenze der lichtelektrischen Wirkung verschieben, sie muß weiter nach dem Rot hinrücken, indem nach Wegfall des Belages gerade die langsamen Elektronen, welche sonst absorbiert würden, noch herauskommen können. Geht man dann über das Maximum hinaus zur weiteren Entgasung, so muß die rote Grenze wieder zurückgehen nach dem Ultraviolett hin. Dies ist tatsächlich der Fall, wie mit spektral zerlegtem Licht unter thermoelektrischer Energieauswertung der ein-

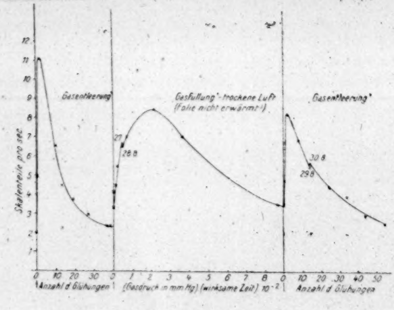


Fig. 3.

zelnen Linien der *Hg*-Lampe und Auswertung der starken Absorption des Lichtes in Quarzlinse und Quarzdeckplatte der Zelle, so daß man die scheinbare spezifische Lichtelektrizität des *Pt* bestimmen konnte, festgestellt wurde. So lag z. B. bei einer noch ungeglühten Platte die rote Grenze bei 260 $\mu\mu$, nach 10 sec Glühen mit Rotglut schoß sie bis über 300 $\mu\mu$ vor, um nach 6 mal 10 sec Glühen auf 285 zurückzugehen. Da die einzelnen Glühungen mit der gewählten Stromstärke nur sehr schwach wirkten, fanden jetzt 400 Glühungen zu 10 sec mit 20 sec Pause dazwischen statt, wonach die Grenze bei 283 lag, um nach 600 Glühungen mit stärkerem Strom, leichte Weißglut, auf 280 und nach 200 weiteren Glühungen mit abermals stärkerem Strom (Hellweißglut), wobei die austretenden Gasmengen schließlich nur noch ganz gering wurden und man auf den fünften Teil des Maximums mit der Empfindlichkeit herunter gekommen war, nach 270 zurückzugehen.

In einem anderen Versuch lag die Grenze zunächst bei 254, rückte nach 10 min langem starken Glühen auf mindestens 300, aber auch 313 und selbst 334 gab noch deutlich feststellbare Wirkung. Eine ganz bestimmte rote Grenze gibt es eben nicht, man kann sie nur quantitativ definieren, d. h. in der Richtung, daß man sagt: Rote Grenze ist die Wellenlänge, bei welcher die spezifische Lichtelektrizität unter $^1/_{1000}$ oder $^1/_{10000}$ der mittleren rückt. Weiteres Ausglühen verrückte die Grenze zunächst nur wenig, 313 ließ sich noch eben als wirksam feststellen; weitere 30 kräftigste Glühungen, durch welche schließlich die Empfindlichkeit auf etwa 6 Proz. der Maximalen zurückging, ließ die Grenze auf 276 als noch eben erkennbar zurückgehen. Man sieht also, daß die aus unserer Auffassung hervorgehende Konsequenz für das Wandern der Grenze erfüllt ist, sowohl in derjenigen Richtung, daß die sehr leicht zu beseitigende adhärierende Gasschicht die Absorption der langsamen Elektronen verschwinden läßt, als auch in der, daß mit fortschreitender Entgasung das wirksame Licht immer ultravioletter werden muß.

Aus den bei diesen Versuchen gewonnenen Werten der spezifischen Lichtelektrizität für die verschiedenen Teile des Spektrums läßt sich ein Urteil gewinnen über die Abhängigkeit der Entgasungswirkung von der Farbe. Sei L_M die spezifische Lichtelektrizität für das Maximum, L_0 nach der Entgasung in den betreffenden Versuchen, so ergibt sich für das Verhältnis L_M/L_0

	$\mu\mu$	217	221	224	239,5	254	265,5
L_M/L_0	I	—	7,9	8,0	13,9	19,8	56
	II	7,4	7,8	8,3	11,4	22,4	61

Während also für die Linie 265 die Lichtelektrizität bei der Entgasung auf 1,7 Proz. gefallen ist, hat sie sich bei 217 nur auf 13,5 Proz. ermäßigt, bleibt aber immer noch so stark, daß man sieht, auch bei dieser kurzen Wellenlänge ist das Gebiet, wo etwa das Gas keinen oder nur geringen Einfluß mehr hätte, wo von einer Lichtelektrizität des Metalls allein die Rede sein könnte, noch lange nicht erreicht und beim langsamen Abfallen der Gaswirkung im Gebiet der kurzen Wellen hier ist zu schließen, daß ein solches Gebiet z. B. auch bei 150 $\mu\mu$ noch nicht erreicht sein würde, wahrscheinlich noch weiter draußen liegt.

Beim Zusammenfassen aller Ergebnisse komme ich zur Ansicht, daß zur Zeit folgende Auffassung des lichtelektrischen Grundprozesses der weiteren Forschung am besten zugrunde gelegt wird. Für ein sehr kurzwelliges Gebiet (180—120 $\mu\mu$) sind die reinen Gase für sich lichtelektrisch wirksam, wie Herr Lenard seinerzeit zeigte; es ist zur Zeit kein Grund vorhanden anzunehmen, daß solches für gasfreie Metalle nicht der Fall sein sollte. Tritt Gas in geeigneter Menge hinzu, so werden durch das Zusammenwirken der von den verschiedenartigen Atomen auf gewisse Elektronen ausgeübten Felder die resultierenden Felder abgeschwächt. Damit gehen die Schwingungszahlen der betreffenden Elektronen herab und letztere kommen dem Grenzzustand näher, wo sie bereits durch halbchemische Wirkungen herausgebracht würden. Längerwelliges Licht, welches bei einigen Substanzen bis weit ins sichtbare Gebiet der Strahlung hinüberreicht, vermag dann, in Unterstützung der genannten Feldwirkung, Elektronen lichtelektrisch abzutrennen.

Es möchte vielleicht die Frage auftauchen: Werden nun eigentlich die Elektronen der Gasmoleküle oder solche der Metallatome abgespalten. Ich denke, daß diese Frage etwas anders und schärfer zu stellen ist, nämlich: In welchem Maße sind die beiden Elektronensorten in jedem einzelnen Fall beteiligt. Es könnte ja, um nur ein Beispiel zu erwähnen, auch so sein. daß bei der Lichtelektrizität des *Pt* im gewöhnlich angewandten Spektralgebiet die Elektronen der Hauptmasse nach aus Gasatomen entstammen, daß aber, wenn man bis zum *K* fortschreitet, auch Elektronen, die den Metallatomen zugehören, in Frage kommen. Bezüglich des selektiven Photoeffekts, welcher sich der lichtelektrischen Wirkung in gewissen Fällen gleichsam überlagert, wäre dann zu untersuchen, ob derselbe vielleicht auf besonders starker Absorption der betreffenden Lichtsorten in den im *K* reichlich gelösten Wasserstoffmolekülen beruht, was wegen der Nachbarschaft von kräftigen Wasserstofflinien im Gebiet des Maximums des selektiven Photoeffektes nicht sehr unwahr-

scheinlich ist, oder es könnte sich auch z. B. chemisch eine zweite Substanz bilden, welche durch ihre Einlagerung analog wie die Gase wirkt, eventuell auch dadurch, daß sie im betreffenden Spektralgebiet besonders stark absorbiert. — Ich möchte noch hinzufügen, daß die Untersuchungen der lichtelektrischen Höchstenergien bisher meist an nicht entgasten Metallen vorgenommen wurden, es möchten diese Untersuchungen durch solche ersetzt werden, bei welchen der adhärierende Gasbelag fortgenommen ist, was sich, wie unsere Versuche gezeigt haben, durch geeignet kurzes Glühen erreichen läßt. Man müßte auf einen bestimmten lichtelektrischen Zustand am besten auf den des Maximums der Wirkung zukommen, wenn die Beziehungen der Erstenergien reiner dargestellt werden sollen.

Nachdem es erreicht ist, Metalle entgasen zu können, läßt sich auch die Verschiedenheit der Lichtelektrizität in verschiedenen Gasen weiter prüfen als es früher der Fall war, wo man solche Entgasung noch nicht hatte. Die ganz hervorragende Lichtelektrizität in NH^3 bleibt nach Versuchen, die ich vor kurzem anstellte, erhalten. Bei Atmosphärendruck ist sie 5—6 mal so groß wie das Maximum luft- oder wasserstoffgesättigter *Pt*-Folien im Vakuum. Im Maximum der Stoßionisation ergaben sich außerordentlich starke lichtelektrische Ströme, etwa die 70fachen wie in Luft. Hinsichtlich der Ad- und Absorption zeigt NH^3 ein anderes Verhalten wie Luft, das aufgenommene Gas läßt sich einfach durch Auspumpen wegbekommen, während bei Luft, wie oben erwähnt, nichts bis jetzt lichtelektrisch Merkbares weggeht, wenn lediglich ausgepumpt wird; dazu ist Erhöhung der Temperatur erforderlich. So kommt es, daß man bei NH^3 nicht etwa mit Gas beladen, dann leeren und lichtelektrisch im Vakuum untersuchen kann; bis letzteres erreicht wird, ist das NH^3 fast ganz weg. Etwa bei verschiedenen Drucken lichtelektrisch zu arbeiten, hat wegen der dann stattfindenden Stoßionisation keinen Zweck. Diese läßt sich nur vermeiden und gleichzeitig die Gasbeladung beibehalten, wenn bei genügendem Druck, mindestens $^1/_2$ Atmosphäre in unserem Falle, besser bei Atmosphärendruck gearbeitet wird. Das Ziel der Untersuchung, nämlich die Wirksamkeit des NH^3 mit der der Luft zu vergleichen, läßt sich auch so erreichen. Bei Luft hat man ja bei Volldruck und im äußersten Vakuum ziemlich genau denselben lichtelektrischen Strom, weil der Gasgehalt sich durch das Auspumpen nicht wesentlich ändert, die Zahl der lichtelektrisch gebildeten Elektronen daher dieselbe bleibt und die Stoßionisation in beiden Fällen, in der äußersten Leere wie bei Volldruck, keinen Einfluß hat. — Kommt ferner eine entgaste Platte plötzlich in Luft von Atmosphärendruck, so faßt man bei schleunigster lichtelektrischer Messung, wie oben erwähnt, die Platte auf dem Rückweg über das Maximum ab, und sie sinkt dann lichtelektrisch weiter rasch ab, weil sich der äußere Elektronen absorbierende Belag, der Ermüdungsbelag, ausbildet. In NH^3 kommt, je nach den Verhältnissen in kürzerer oder längerer Zeit, beim Verbringen der vorher entgasten Platte in Volldruck ein sehr hoher Wert der Lichtelektrizität zustande, etwa der Sechsfache des Maximums in Luft, und dieser Wert nimmt mit der Zeit, soweit die Versuche, die ich angestellt habe, bis jetzt reichen (12^h), nicht ab, sondern etwas zu, was offenbar dem Gegeneinanderwirken der beiden Gaseinflüsse zu verdanken ist. Bis jetzt deuten alle Versuche, die ich am NH^3 angestellt habe, darauf hin, daß die Absorption von Elektronen in der adhärierenden Schicht sehr gering bei NH^3 ist und die Fähigkeit der von den *Pt*-Molekülen beeinflußten NH^3-Moleküle, Elektronen abzugeben, sehr groß.

Eine lichtelektrische Volumwirkung auf das NH^3 findet, wie Herr Paech durch besondere Versuche nachwies, unter den angewandten Versuchsbedingungen nicht statt. Die gerade eben in unser Spektralgebiet etwas herüberreichende photochemische Zersetzung des NH^3 legt aber die Auffassung nahe, daß am Metall anliegendes NH^3 ganz besonders leicht Elektronen abspalten wird, womit die große Lichtelektrizität des NH^3 durch unsere weiter oben erwähnte ganze Anschauung des lichtelektrischen Grundprozesses erklärt wäre. Demgemäß läge es auch nahe zu vermuten, daß die photochemische Zersetzbarkeit des NH^3 für den Fall, daß es an Metalle grenzt, vergrößert würde, was alles weiterer Untersuchung vorbehalten bleibt.

Zum Schluß möge noch bemerkt werden, daß die Möglichkeit den Gasgehalt der Platte einigermaßen zu beherrschen, insbesondere den adhärierenden Belag leicht wegzubringen, ohne das aufgenommene Gas stärker anzugreifen, auch eine experimentelle Grundlage für das weitere Studium der Kontaktpotentiale abgeben möchte, worüber Arbeiten gerade in Gang kommen. Man darf hoffen, daß dies alte noch ungelöste Problem, den Mechanismus der Ausbildung der Kontaktpotentiale kennen zu lernen, nun seiner Lösung näher gebracht werden kann.

(Ausführlicher Bericht soll in den Annalen der Physik erfolgen.)

Diskussion.

Marx: Die prinzipielle Frage ist offenbar, ob die Anwesenheit von Gas in Metall, für das

Zustandekommen des lichtelektrischen Effektes wesentlich ist. Elster und Geitel verneinen in ihrer letzten Arbeit die Frage, während Herr Hallwachs sie bejaht. Die Resultate wären experimentell in Übereinstimmung zu bringen, wenn man annehmen könnte, daß die Versuche von Herrn Hallwachs in einem Vakuum ausgeführt sind, das sich noch verbessern ließe, und daß bei Verbesserung auf „extremes Vakuum" ein neuer Aufstieg der Lichtelekrizität des untersuchten Metalles eintreten würde. Unter „extremem Vakuum" verstehe ich hier solches, das wenigstens so weit geht, daß die Raumladungs-Charakteristik erreicht ist, und während des Glühens einer Elektrode erhalten bleibt. Nur in diesem Fall ist man sicher, daß nicht immer neue Gasschichten oder Oberflächenhäute sich bilden. Es darf nicht sein, daß man, um das Vakuum zu „verbessern", nach dem Ausglühen erst neu wieder pumpen muß. — Dies ist nur bei langer Erhitzung des ganzen Apparates auf 400° und Bestrahlung der Metalle mit Kathodenstrahlen mit Sicherheit zu erreichen. Bei einer Kaliumelektrode geht das natürlich nicht.

Ist nun nicht derartiges extremes Vakuum erreicht, so haben wir zu erwarten, daß bei schlechterm Vakuum ein großer Effekt da ist, daß aber bei Verbesserung des Vakuums der Effekt abnimmt und erst wieder stark ansteigt, nachdem das extreme Vakuum erreicht ist. Wir haben die analogen Verhältnisse bei Glühelektroden. Auch hier nimmt, wie Fredenhagen zeigte, die Elektronenemission (völlig reproduzierbar) ab, bei Verbesserung des Vakuums, und erst später wurde gezeigt, daß bei Erreichung ganz hohen Vakuums der Effekt ein reiner Metalleffekt wird, der unabhängig von Gasabsorption ist. Ich glaube, daß nur bei abgeschmolzener Röhre, etwa mit Wolframelektrode, eine Entscheidung zu erzielen ist. Die glühende Elektrode bzw. die zur Prüfung des Vakuums angebrachte Probeglühelektrode muß im Rohre Raumladungscharakteristik zeigen und wenn der Metalleffekt sich ohne Gas abspielt, muß die glühende Wolfram-Elektrode den gleichen lichtelektrischen Effekt zeigen wie die kalte, wie dies bisher für den lichtelektrischen Effekt angenommen wurde.

G. Wiedmann: Auch uns ist bekannt, daß zur Herstellung des höchsten erreichbaren Vakuums die Glaswände auf etwa 500° erhitzt werden müssen, was bei der Herstellung der K-Zellen berücksichtigt wurde. Das dabei erreichte Vakuum war sicher von der Größenordnung 10^{-6} mm Hg, denn der Hg-Faden des Mc Leod blieb in der Kapillare hängen. Das Vakuum der Raumladekurve war also erreicht; übrigens spielt der Raumladeeffekt bei K-Zellen sicher keine Rolle, da der lichtelektrische Strom hier höchstens 10^{-7}—10^{-6} Amp. beträgt.

Hallwachs: Daß man die Entgasung portionenweise macht, ist Vorsichtsmaßregel und Beweismethode. Ist Entgasung erreicht, so wird natürlich bei neuem Glühen nichts weiter herausgeschafft, der Druck steigt nicht, dadurch erfährt man eben, daß die Entgasung gelungen. Voraussetzung: die Stromstärke des Glühstroms wird nicht gesteigert. Die letzten Gasmengen werden erst beim Durchschmelzen erreicht. Das von Herrn Marx charakterisierte Vakuum dürfte für die zum Verschwinden der Lichtelektrizität erforderliche Entgasung nicht genügen. Raumladungen spielen ja im Gebiet der Thermionik eine Rolle, nicht bei unseren lichtelektrischen, so äußerst schwachen Strömen. Übrigens möchte ich die Gelegenheit benutzen, um wiederholt darauf hinzuweisen, daß mindestens 15 Jahre früher wie im Arbeitsgebiet der Thermionik von Herrn v. Schweidler im Gebiet der Lichtelektrizität die Raumladungen und ihre Wirkungen auch theoretisch richtig behandelt worden sind. Die Thermionik hat die experimentelle Schwierigkeit, daß der Natur der Sache nach immerfort geglüht und damit erwärmt werden muß. Da bilden alle Teile im Innern der Zelle reichlich gasliefernde Reservoire. Bei der Lichtelektrizität kommt man weiter, indem man durch nur kurzes jedesmaliges Glühen mit Zwischenpausen Erwärmung vermeidet. Lediglich durch Pumpen geht das Gas von den Wänden und den inneren Apparatteilchen nicht weg, erst Temperaturerhöhung bewirkt solches. Deshalb vermeidet man solche im lichtelektrischen Versuch. Der erwähnte Entgasungsversuch von Elster und Geitel ist ganz primitiv eingerichtet und hat sicher nicht zur genügenden Entgasung geführt. Die sonstigen Ratschläge des Herrn Vorredners sind durch keine Versuche begründet und widersprechen unseren experimentellen, in langjähriger Arbeit gewonnenen Erfahrungen, welche letztere übereinstimmen mit den in der Praxis vorgenommenen Entgasungsversuchen (Dr. Rohn).

Marx: Ich bin wohl nicht ganz richtig verstanden worden. Selbstverständlich tritt bei diesen schwachen lichtelektrischen Strömen kein Raumladungseffekt durch die Belichtung auf. Da aber die Raumladungscharakteristik das einzige Kriterium für extremes Vakuum in der unmittelbaren Umgebung der bestrahlten Elektrode ist, muß man meines Erachtens die Raumladung erst durch eine Glühelektrode im Rohre erzeugen, um sich des extremen Vakuums zu versichern. Das Mac Leod mißt weit weg von der Lichtelektrode und kann sehr hohes Vakuum

anzeigen, obgleich störende Oberflächenhäute im Glasrohr vorhanden sind. — Es ist vielleicht doch noch möglich, daß ein starker nichtelektrischer Metalleffekt existiert, der auch ohne Gasabsorption auftritt.

Wiedmann: Bei unseren Versuchen wurde das höchste erreichbare Vakuum hergestellt, dann war der lichtelektrische Strom nur sehr gering, das selektive Maximum bei 436 $\mu\mu$ verschwunden; durch Zulassen von Argon, Stickstoff und Sauerstoff änderte sich die Empfindlichkeit solcher K-Zelle nicht, wohl aber durch Zufuhr von Wasserstoff, wodurch nicht nur die normale Empfindlichkeit erhöht wurde, sondern auch das selektive Maximum wieder bei 436 $\mu\mu$ stark hervortrat, daraus dürfte wohl der Gaseinfluß zu erkennen sein.

Rukop: Die $V^{3/2}$ Kurve ist zwar ein notwendiges, aber keineswegs hinreichendes Zeichen dafür, daß man es mit einem Metalleffekt im höchsten Vakuum zu tun hat, sie tritt bei so kleinen Leistungen schon bei 10^{-4} mm auf. Eine Gleichheit der Erscheinungen bei Glühemission und lichtelektrischer Emission kann vorläufig nicht angenommen werden, denn die bei gewissen Wolframfäden auftretende hohe Emission, die das Vieltausendfache der normalen Wolframemission beträgt, ist nicht auf einen Gaseffekt an sich zurückzuführen, wie mit großer Wahrscheinlichkeit dargetan worden ist, sondern auf ein Hervortreten von Bestandteilen des Wolframfadens, die eine so hohe eigene spezifische Emission haben. Allerdings kann man diese hohe Emission gerade durch Hinzutritt mancher Gase oder Dämpfe zum Vorschein bringen, so daß der Eindruck höherer Emission bei geringerem Vakuum oder wenigstens gasbeladenem Faden entsteht.

Krüger: Ich möchte in Übereinstimmung mit Herrn Hallwachs betonen, daß eine genauere Kritik der Versuche zu der Überzeugung führt, daß der lichtelektrische Effekt durch eine Gasbeladung der Elektrode bedingt ist, und nur hinzufügen, daß am stärksten wirksam und normalerweise stets vorhanden eine Wasserstoffbeladung ist. Dafür sprechen nicht nur die direkten Untersuchungen mit künstlicher Wasserstoffbeladung und die von Gehrcke und Janitzki gefundene Gleichheit des Aufladepotentials der verschiedensten Metalle bei Bestrahlung mit Licht von gleicher Wellenlänge, sondern vor allem die Einheitlichkeit der Darstellung, die ich für die Abhängigkeit der lichtelektrischen Empfindlichkeit der Metalle von ihrer Stellung in der elektrischen Spannungsreihe auf Grund ihrer elektrochemischen Eigenschaften und für die Erklärung der lichtelektrischen Ermüdung geben konnte. Im Sinne dieser Theorie erteilt aber eine Spur von Feuchtigkeit den Metallen, wenigstens denen mit größerer Lösungstension, eine viel stärkere Wasserstoffbeladung als etwa eine das Metall umgebende Wasserstoffatmosphäre. Will man also die Wasserstoffbeladung beseitigen, so ist vor allem auf die Beseitigung auch der geringsten Spur von Feuchtigkeit zu achten, was wohl nicht immer mit genügender Sorgfalt geschehen ist. Ich halte es für möglich, daß auch das negative Resultat der letzten Versuche von Elster und Geitel hierdurch bedingt ist.

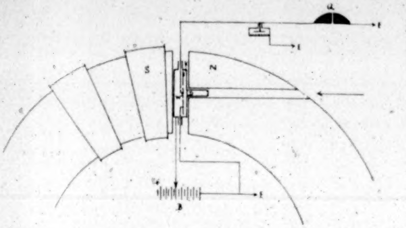
Herr Hallwachs entgegnet, daß es sich bei diesen schwachen Dingen nicht um Raumladungseffekte handeln könne. Beim Auspumpen geht von dem, was an den Wänden sitzt, fast nichts verloren und da wir bei unserem Erhitzen die Wände nicht erwärmen, wegen der Höhe des Gefäßes und der Kürze des Erhitzens, ist eine solche Überlagerung über den Effekt unmöglich.

Was Herr Krüger sagt, ist wohl mit unseren Versuchen in Einklang zu bringen. Das Gas, was wirkt, kann natürlich auch H sein, nämlich in solchen Fällen, wo solches wesentlich vorhanden ist. So z. B. bei K und Pd. Ich sagte ja, daß eventuell der selektive Photoeffekt, welcher sich der lichtelektrischen Wirkung gleichsam überlagert, wohl von dem Gasmetall Wasserstoff in K vielleicht herrühren könnte. Nur tun es andere Gase in anderen Fällen ebenso. Platin z. B., nachdem man es entgast hat und dann lediglich trockene Luft zubringt, führt gar keinen Wasserstoff und läuft auch bei Luftzufuhr von hinten nach vorn über das Maximum. In sonst gleichen Fällen wirkt aber H nur z. B. $^1/_7$ so stark wie CO_2.

H. Dember (Dresden), Über die Beeinflussung der Lichtelektrizität durch ein Magnetfeld.

Die Versuche, über welche berichtet werden soll, machen einen Zusammenhang wahrscheinlich zwischen den lichtelektrischen Elektronen innerhalb eines Metalls und den Elektronen, welche bei den Erscheinungen des Diamagnetismus eine Rolle spielen.

Es wurde eine lichtelektrische Zelle so ins Magnetfeld gesetzt, daß die Magnetfeldkraftlinien senkrecht zur Oberfläche des bestrahlten Metalls standen. Als lichtelektrisch empfindliches Metall kam Wismut zur Anwendung. Die Meßzelle, die in den Spalt eines Du Boisschen Halbringmagneten gebracht war, bestand zur Vermeidung von Wandladungen und elektrostatischen Störungen vollständig aus Messing.



Bei der Konstruktion war besonders darauf Wert gelegt worden, daß das elektrische Feld, welches die lichtelektrischen Elektronen beschleunigt, nach Möglichkeit homogen und dem Magnetfelde parallel gerichtet war. Die Figur zeigt schematisch die Anordnung.

N und *S* sind die Pole des Elektromagneten. Die Messingzelle, die mit einer rotierenden Gaedepumpe und einer Diffusionspumpe evakuiert werden konnte, lag am positiven Pol der Batterie *B*, welche die beschleunigende Potentialdifferenz lieferte. In der Zelle sitzt die kleine Wismutscheibe *W*, auf die von einer Quarzquecksilberlampe das Licht durch ein Quarzfenster auffällt. Die positive Aufladung der Wismutplatte konnte mit Hilfe des Quadrantenelektrometers *Q* und des Luftwiderstandes *L* gemessen werden. Die kreisrunde Wismutplatte von 6 mm Durchmesser ist von dem Schutzring *K*, dessen äußerer Durchmesser 46 mm ist, umgeben und steht einem Messingdrahtnetz *D* gegenüber. Das Netz liegt in der Ebene der vorderen Zellwand. Der Abstand Platte—Netz beträgt 3 mm. Auf diese Weise ist das elektrische Feld homogen und die Wismutplatte vor elektrostatischen Störungen und Wandladungen geschützt, die bei engen Ausführungen in Glasröhren schwer zu vermeiden sind.

Bei einem elektrischen Felde von 0,67 Volt/cm und einer Temperatur von 23° C ergab sich die folgende Abhängigkeit des lichtelektrischen Stromes. Die bestrahlte Wismutscheibe war hierbei aus Kahlbaumschem Wismut gegossen und vor dem Einsetzen in die Zelle blank geschabt.

Tabelle I.

Stärke des Magnetfeldes	Lichtelektr. Strom in $6{,}1 \times 10^{-16}$ Amp.	Proz. Änderung des lichtel. Stromes
0 Gauß	206	
600 „	175	15 Proz.
1000 „	174	15,5
2000 „	166	19,4
3380 „	162,8	21,0
4050 „	160	22,3
4275 „	158,4	23,2
4550 „	157	23,8
5540 „	153	25,7
6800 „	151	26,7

Der Haupteinfluß liegt bei Feldstärken bis 600 Gauß, doch ist ein stetiges Anwachsen des Einflusses mit wachsender Feldstärke zu beobachten.

Der folgende Versuch zeigt, daß der Einfluß des Magnetfeldes von der Richtung derselben unabhängig ist. Die Feldstärke betrug 6200 Gauß.

Tabelle II.

Lichtelektrischer Strom in $6{,}1 \times 10^{-16}$ Amp.		
Ohne Magnetfeld	Mit Magnetfeld	Δ
209,5	160,5	49,0
		49,0
209,5	160,5	49,0
	Feldrichtung gewechselt	
211,5	160,5	51,0
		50,0
209,6	161,5	48,1

Die geringe Differenz der Δ bei den verschiedenen Richtungen des Magnetfeldes, im ersten Falle ist das Mittel 49,0, im zweiten 49,7, war oft zu beobachten, doch kann ich noch keinen Grund dafür angeben.

Während der Magnetfeldeinfluß mit wachsender Magnetfeldintensität ständig ansteigt, verkleinert sich die Wirkung unter dem Einfluß eines beschleunigenden elektrischen Feldes[1]).

Die folgende Tabelle III gibt einen solchen Versuch wieder. Die Intensität des Magnetfeldes betrug hierbei in allen Fällen 4900 Gauß.

Tabelle III.

Elektrische Feldstärke $\times$ cm	Abnahme des lichtel. Stromes im Magnetfeld
0,22 Volt	38,6 Proz.
0,37 „	29,6 „
1,98 „	24,3 „
4,00 „	24,3 „
6,93 „	17,1 „
13,00 „	5,3 „
25,3 „	3,2 „
50,6 „	2,5 „
263,0 „	2,1 „
518,0 „	2,0 „
710,0 „	1,8 „

Bei der Interpretation der Versuche trifft man sofort auf die Fragen, die auch beim reinen lichtelektrischen Effekt auftreten: Handelt es sich um einen Effekt im äußeren Gasraum oder in der Gasschicht, welche dem Metall anliegt, oder um eine Wirkung innerhalb des Metalls selbst?

1) A. W. Hull (Phys. Rev. **34**, 239, 1912) hat entsprechende Versuche am paramagnetischen Aluminium ausgeführt und erhält die gleiche Wirkung des elektrischen Feldes.

Gegen eine Mitwirkung der Gasreste im Außenraum spricht die Güte des Vakuums, die meist besser als 10^{-5} mm *Hg* war, außerdem die Erfahrung, daß die Magnetfeldwirkung am stärksten im äußersten Vakuum zu beobachten ist und die bekannte Tatsache, daß bei höherem Gasdruck ein Magnetfeld durch Verminderung der Streuung die entgegengesetzte Wirkung ausübt.

Um die Frage zu entscheiden, ob eine Gashaut an der Oberfläche des Metalls eine Rolle spielt, habe ich den Magneteffekt an einer frisch geschabten Platte mit dem an einer bei Atmosphärendruck ermüdeten Platte verglichen, bei welcher, allen sonstigen Erfahrungen nach, sich mit Sicherheit eine Oberflächenhaut ausgebildet hatte. Die frische Platte ergab eine Magnetfeldwirkung von 12,2 Proz., die ermüdete Platte unter den gleichen Umständen 12,8 Proz. Durch dieses Resultat erscheint eine wesentliche Rolle der äußeren Gashaut ausgeschlossen zu sein.

Nachdem es so wahrscheinlich gemacht worden ist, daß es sich um eine Einwirkung des Magnetfeldes auf die Elektronen innerhalb des Metallkörpers handelt, wurde der Versuch gemacht, mit Hilfe einer Temperaturänderung seine Größe zu beeinflussen. Dazu kam eine zweite lichtelektrische Zelle zur Verwendung, die mit fester Kohlensäure umgeben, 8 Stunden lang vor der Messung abgekühlt worden ist. Tabelle IV zeigt das Resultat.

Tabelle IV.

Lichtel. Strom in $6{,}1 \times 10^{-16}$ Amp.	Intensität des Magnetfeldes	Magnetfeldeinfluß
	$+25^0$ C	
328	0 Gauß	
258	7460 „	21,3 Proz.
331	0 „	22,2 „
259	7460 „	21,7 „
	-79^0 C	
302	0 Gauß	
153	7460 „	49,4 Proz.
312	0 „	51,0 „
152	7460 „	51,3 „
312	0 „	51,3 „

Danach steigt der Einfluß des Magnetfeldes auf mehr als das Doppelte bei einer Verminderung der Temperatur um 104^0.

Dieser auffällig große Temperatureinfluß auf die Magnetfeldwirkung entspricht ihrem Einfluß bei anderen am Wismut im Magnetfelde beobachteten Erscheinungen, nämlich dem Einfluß auf den elektrischen Widerstand und der Veränderung der diamagnetischen Suszeptibilität.

Die Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit beim Wismut im Magnetfelde wird nach Nernst als longitudinaler Halleffekt angesehen und ist besonders bei tiefen Temperaturen sehr beträchtlich. So beträgt z. B. das Verhältnis des Widerstandes in einem Felde von 37500 Gauß bei -115^0 zum Widerstand ohne Feld 10, bei einer Temperatur von -180^0 bereits 230. Es ist danach anzunehmen, daß diese Beeinflussung der Bahnen der Leitungselektronen auch die Bahnen der lichtelektrischen Elektronen ändert, zumal diese, aus einer Tiefe von etwa 30 $\mu\mu$[1]) kommend, innerhalb dieser Strecke im Metall den gleichen Einflüssen unterworfen sind wie die Leitungselektronen.

Dazu kommt, daß gerade beim Wismut die diamagnetische Suszeptibilität außerordentlich groß und von der Temperatur abhängig ist. Zur Erklärung der großen Suszeptibilität nimmt man an, daß sie von der Einwirkung des magnetischen Feldes auf die Bewegung der Leitungselektronen herstammt. Diese Beeinflussung der Leitungselektronen und damit auch der lichtelektrischen Elektronen ist beim Wismut deshalb so wahrscheinlich, weil im Wismut die freie Weglänge der Elektronen[2]) besonders groß (10^{-4}), und da diese der Wurzel aus der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist, so erklärt sich auch der beobachtete Temperatureinfluß.

Diskussion.

Lenard fragt an, inwieweit der Einfluß des Magnetfeldes auf die Elektronenbahnen berücksichtigt ist?

Dember bemerkt, daß gegen einen solchen Einfluß auf die äußeren Elektronenbahnen der gefundene Temperatureinfluß spricht, da ja der eigentliche lichtelektrische Effekt von der Temperatur unabhängig beobachtet wird.

Rubens: Hat der Vortragende die Versuche auch mit anderen Metallen als Wismut angestellt? Gibt es dann Effekte von der gleichen Größenordnung? Das würde vielleicht doch für eine direkte Einwirkung des Magnetfeldes auf die Photokathodenstrahlen sprechen.

Dember: Weitere Versuche habe ich mit Antimon und Palladium ausgeführt. Ob es am Eisen geht, kann ich mit Sicherheit nicht sagen. Mit Antimon und Palladium gibt es Effekte von derselben Größenordnung.

1) A. Partzsch u. W. Hallwachs, Ann. d. Phys. **41**, 247, 1913.

2) J. J. Thomson, Rapp. Congr. internat. à Paris **3**, 145, 1900; s. a. P. Drude, Ann. d. Phys. **14**, 936, 1904.

A. Wigand (Halle a. S.), Messungen der Ionisation und Ionenbeweglichkeit bei Luftfahrten [1]).

Bei den gemeinsam mit Herrn H. Koppe im Freiballon und Flugzeug ausgeführten Untersuchungen kam es mir darauf an, neues Beobachtungsmaterial zu beschaffen zum Studium der Änderungen des Ionengehalts und der Ionenbeweglichkeit in der freien Atmosphäre, mit besonderer Berücksichtigung der meteorologischen Beschaffenheit der Luftschichten. Wir haben bei 4 Ballonfahrten bis 4,1 km Höhe solche Messungen ausgeführt, indem wir zur möglichsten Herabsetzung der Versuchsdauer gleichzeitig zwei Ebertsche Ionenzähler und einen Gerdienschen Leitfähigkeitsapparat benutzten. Ferner paßten wir den Ebertschen Ionenzähler den Versuchsbedingungen im Flugzeug an und erprobten diese Methode bei zwei Flügen bis 5,2 km Höhe.

Für den allgemeinen vertikalen Verlauf des Ionengehalts ergab sich in den unteren Schichten mit Dunst und Wolken Konstanz oder Abnahme nach oben, darüber zunächst schnelle Zunahme auf ein Mehrfaches, sodann langsameres Anwachsen des Ionengehalts. Diese vertikale Änderung des Ionengehalts wird erklärt durch den vertikalen Verlauf der Wirkung der normalen atmosphärischen Ionisatoren und durch den Einfluß von Dunst und Wolken auf die Wiedervereinigung der Ionen. In größerer Höhe überwog in der Regel der Gehalt an positiven Ionen (E_+).

Die auf Atmosphärendruck reduzierte Ionenbeweglichkeit nahm mit der Höhe in den unteren Schichten etwa auf das Doppelte zu, um sich darüber nur noch wenig zu ändern. Dies Verhalten wird durch den Einfluß der Feuchtigkeit und des Dunstes gedeutet. In der Regel war für die gleiche Höhe $v_- > v_+$.

Bei Gewitterlage wurde bis 4,1 km Höhe durchweg $E_- > E_+$ und $v_+ > v_-$ gefunden.

Eine Beeinflussung der Ionisation durch die Sonnenstrahlung ist nach Messungen in 3,2 bis 4,1 km Höhe bei Sonnenaufgang bis zwei Stunden danach nicht anzunehmen.

Diskussion.

Hahn: Hat man eine Erklärung für die mit der Höhe zunehmende durchdringende Strahlung?

Wigand: Über den Ursprung der von oben kommenden durchdringenden Strahlung läßt sich jetzt noch nichts Sicheres aussagen. Von der Sonne direkt kommt diese Strahlung bestimmt nicht. Am wahrscheinlichsten liegt ihr Ursprung in den oberen Schichten der Atmosphäre, wo sie vielleicht von einer dort befindlichen Substanz emittiert wird, wie ich schon vor Jahren geäußert habe.

M. Wien: Besteht Aussicht, diese wichtigen Versuche fortzusetzen, und könnte unsere Gesellschaft vielleicht irgend etwas dafür tun?

Wigand: Es fehlt hauptsächlich an Geldmitteln für den weiteren Betrieb der Luftfahrten; ihre Beschaffung wäre höchst erwünscht.

Moench: Bei dem von dem Vortragenden im Bilde gezeigten Flugzeug handelt es sich um ein gewöhnliches Beobachtungsflugzeug, d. h. Maschinenanlage und Tragflächen liegen unmittelbar vor dem Beobachtungsplatz. Lassen sich aus dem Vergleich von Freiballon- und Flugzeugbeobachtungen Angaben machen über die Beobachtungsfehler, welche durch Auspuffgas, Propellerwind, Reibungen an den Tragflächen usw. entstehen, und wie groß sind diese?

Wigand: Die Flugzeugwerte für den Ionengehalt stimmen mit den Ballonwerten gut überein. Systematische Fehler liegen anscheinend nicht vor im Flugzeuge.

1) Auszug. In einem der nächsten Hefte ausführlicher.

Friedrich Dessauer (Frankfurt a. M.), Versuche über Zerstreuung von Röntgenstrahlen. (Gemeinsame Versuche mit Friedr. Vierheller [1]).

Ein technisches, gasfreies Röntgenrohr (Fürstenau-Coolidge-Rohr) wird mit drei verschiedenen Spannungen, 162,5, 181,5 und 200 KV erregt und die entstehende Strahlung mit 0,5, 0,8 und 1,3 Kupfer mm filtriert. Die dann übrigbleibende Strahlung wird mit dem Seemann-Spektrographen untersucht und das Spektrogramm ausphotometriert. Auf diese Weise werden drei Strahlengemische von verhältnismäßig geringer und bekannter spektraler Breite (jedes davon umfaßt nicht ganz eine Oktav) erhalten. Gemessen wird die Verteilung der Röntgenstrahlung in einem großen Gefäß mit Wasser als homogenem Medium. Die einfallenden Strahlenbündel werden variiert und für jede der drei Härten werden vier verschiedene Strahlenkegel in den Wasserraum eingeleitet, welche im Größenverhältnis 1 : 20 : 50 : 200 standen. Im Wasser verteilt sich die Röntgenenergie der einfallenden Bündel nach dem Abstandsgesetz, ferner unter Einfluß der Absorption (μ Koeffizient der reinen Absorption) und der Zerstreuung (s Koeffizient der Zerstreuung). μ und s sind für die einzelnen Strahlenhärten nicht genügend bekannt, so daß durch Rechnung nicht bestimmt werden kann, welcher Teil der Röntgenenergie an einen beliebigen Punkt im durchstrahlten Medium gelangt.

1) Die ausführliche Arbeit erscheint in der Zeitschr. f. Physik.

Die Ausmessung der Intensitäten im Innern des Mediums geschah nach mehreren Methoden: elektrometrisch, durch eine eingeführte Ionenkammer und ferner durch eine besondere photographische Methode. Diese letztere Methode bewährte sich besonders. Sie gestattete durch in das Medium eingebrachte Films die ganze durchstrahlte Zone mit einem Male zu untersuchen. Um die durch eine photographische Methode möglichen Fehler auszuschließen, wurden die Versuche so angestellt, daß im verdunkelten Raum gearbeitet wurde und das Wasserbad einen Entwicklerzusatz in gleichmäßiger Verteilung bekam, so daß alle Meßfilms während ihrer Röntgenbelichtung unter denselben Bedingungen zugleich entwickelt wurden, d. h. bei gleicher Temperatur, gleicher Zeitdauer, gleicher Konzentration und unter Eliminierung aller eventuell durch Schwankungen der Erregung auftretenden Intensitätsfehler. Die einzelnen Filmstreifen lagen an jedem Punkt normal zum Strahlengang und wurden auf Grund einer für jeden Versuch neu angefertigten empirischen Schwärmungsskala photometrisch ausgewertet.

Auf diese Weise wurden für jede der drei definierten Strahlenhärten vier in dem oben genannten Verhältnis stehende Wasservolumina durchgemessen, also insgesamt 12 Meßserien gemacht. Die Ergebnisse zeigen die Abhängigkeit der Verteilung von der Härte, von der Größe des durchstrahlten Volumens, von der Tiefe eines Punktes im durchstrahlten Volumen und von der Seitenlage dieses Punktes. Beispielsweise stellt sich heraus, daß bei der höchsten angewandten Spannung ein Punkt, der in 10 cm Wassertiefe zentral unter dem Fokus der Röhre liegt (bei dem größten Strahlenkegel, dessen Volumen 200 mal größer war als der kleinste Strahlenkegel), $2^1/_2$ mal soviel Energie empfängt als nach seiner Entfernung und nach dem reinen Absorptionskoeffizienten zu ihm gelangen sollte. Das Mehr der dort eingestrahlten Energie kommt durch die Zerstreuung zustande. Die ganze Untersuchung liefert eine Übersicht über die Wirkung der Zerstreuung auf die Intensitätsverteilung von Röntgenstrahlen in einem homogenen Medium.

Auf Grund dieser Ergebnisse konnte der reine Absorptionskoeffizient getrennt bestimmt werden, und zwar durch Messung in großer Tiefe inmitten eines durchstrahlten Volums, also an einer Stelle, wo in bezug auf die Zerstreuung Gleichgewicht herrscht, weil jedes Volumenelement ebensoviel Streuung empfängt, wie es abgibt. Gesondert wurde der Abschwächungskoeffizient bestimmt und daraus der reine Streukoeffizient ermittelt. Es ergibt sich der Streukoeffizient s für Wasser für alle drei mittleren Härten als ungefähr konstant $= 0{,}06\ \text{cm}^{-1}$. Dieser Wert ist beträchtlich kleiner als der bisher von Barkla gefundene $\frac{s}{\varrho_{Al}} = 0{,}2$, von Hull und Rice $\frac{s}{\varrho_{Al}} = 0{,}12$. Dagegen stimmt er mit dem Wert von Ishino $\frac{s}{\varrho_{Al}} = 0{,}04$ für γ-Strahlung von Radium C in Aluminium gemessen und von Dessauer und Back mit harten Röntgenstrahlen (0,046 bei 170 KV für Al) hinreichend überein. Diese Werte haben auch größere Wahrscheinlichkeit als die Werte von Barkla und Hull und Rice, da der gesamte Abschwächungskoeffizient für harte Strahlen bzw. $\lambda = 0{,}16$ Å.-E für Al beispielsweise von Glocker mit 0,18 angegeben wird.

Die quantitative Ausmessung der Intensitätsverteilung für definierte Strahlungsgemische hat für die praktische Anwendung in der Medizin die Bedeutung, daß sie allein die Grundlage bilden kann für die Kenntnis der Strahlenwirkung in für direkte Messung unzugänglichen Tiefen des menschlichen Körpers.

Diskussion.

Debye: Was denkt der Vortragende über den Verlauf der Zerstreuungskoeffizienten als Funktion der Wellenlänge?

Dessauer: Die Frage kann ich nicht beantworten, da ich sie nicht geprüft habe. Die Barklaschen Messungen liegen weit zurück. Ein Gang mit der Wellenlänge ist möglich, ebenso eine Überschätzung von σ in den alten Messungen.

J. Herweg (Halle a. S.), Die elektrischen Dipole in flüssigen Dielektrizis.

Bekanntlich zeigt die Dielektrizitätskonstante mancher flüssiger Dielektrika (Alkohole, Äther usw.) eine starke Temperaturabhängigkeit, und zwar eine Abnahme mit steigender Temperatur. Durch die älteren Theorien der dielektrischen Erscheinungen (Clausius, Mosotti) ließ sich diese Temperaturabhängigkeit nicht erklären.

Erst im Jahre 1912 gelang es Debye zu zeigen, daß diese Abhängigkeit sich notwendig ergibt, wenn man außer den Verschiebungselektronen auch fertige elektrische Dipole in den Molekülen annimmt.

Es lag nun der Gedanke nahe, die Existenz dieser Dipole mit Hilfe eines elektrischen Feldes nachzuweisen. Wenn man

nämlich an einen Kondensator, der das zu untersuchende Dielektrikum enthält, ein starkes elektrisches Feld anlegt, so müssen die Dipole sich einstellen und die Dielektrizitätskonstante muß kleiner werden.

Diese Idee ist zuerst theoretisch und praktisch bearbeitet von Ratnowsky in einer im Jahre 1913 in den Verh. d. Deutsch. phys. Ges. erschienenen Arbeit.

Ratnowsky geht bei seinen theoretischen Überlegungen aus von den Gleichungen, wie sie Debye in seinen Vorlesungen in Zürich gebracht hat.

Debye findet für die dielektrische Polarisation, welche von den fertigen Dipolen herrührt, den Ausdruck

$$P_m = Nm\left(\operatorname{cotgh}\frac{mK}{kT} - \frac{kT}{mK}\right). \qquad (1)$$

Die Gleichung gilt für beliebige Feldstärken K. Es ist

N = die Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter,
m = die Größe des Moments eines Dipols,
k = die Boltzmann-Plancksche Konstante $1{,}346 \cdot 10^{-16}$,
T = die absolute Temperatur,
$K = E + \frac{4\pi}{3}P$, wo E das äußere Feld und P die gesamte Polarisation im Dielektrikum bedeutet.

Außer dieser durch die Dipole bewirkten Polarisation tritt noch eine Polarisation auf infolge Verschiebung der elastisch gebundenen Elektronen.

Diese berechnet sich

$$p = \frac{Nne^2K}{f}. \qquad (2)$$

n die Zahl der Verschiebungselektronen im Molekül, e ihre Ladung, f die Kraft, welche für die Einheit der Verschiebung gerechnet, die Elektronen in die Ruhelage zurückzieht. Die Gesamtpolarisation wäre also $P = P_m + p$.

Zur Vereinfachung nimmt Ratnowsky nun an, daß in einem Dielektrikum von großer Temperaturabhängigkeit nur fertige Dipole vorhanden sind, so daß also die gesamte Polarisation durch die Gleichung (1) dargestellt wird.

Wie wir nachher sehen werden, ist diese Annahme nicht statthaft.

Er setzt also

$$P = Nm\left\{\operatorname{cotgh}\frac{m}{kT}\left(E + \frac{4\pi}{3}P\right) - \frac{kT}{m\left(E + \frac{4\pi}{3}P\right)}\right\}.$$

Dieser Ausdruck wird nach Potenzen von E entwickelt und nach dem zweiten Gliede abgebrochen. Dann wird die dielektrische Verschiebung D berechnet nach der Gleichung

$$D = E + 4\pi P$$

und schließlich gefunden

$$\varepsilon = \frac{dD}{dE} = \frac{1 + 2\Theta}{1 - \Theta} - \frac{243}{80\pi^2}\frac{\Theta^3}{(1-\Theta)^3}\frac{E^2}{N^2m^2}$$

wo Θ eine Temperaturfunktion ist.

Der Ausdruck für ε setzt sich zusammen aus zwei Gliedern. Das erste ist gleich dem Wert der Dielektrizitätskonstante für die Feldstärke 0 und ist nur von der Temperatur abhängig. Das zweite stellt die Abnahme des ε mit wachsender Feldstärke dar.

Setzt man

$$\Delta\varepsilon = \frac{243}{80\pi^2}\frac{\Theta^3}{(1-\Theta)^3}\frac{E^2}{N^2m^2},$$

so ist $\Delta\varepsilon$ die Differenz der Dielektrizitätskonstante bei sehr kleinen und großen Feldstärken.

Diese Gleichung unterzieht Ratnowsky einer experimentellen Prüfung.

Zur Messung der Dielektrizitätskonstante benutzt er die Nernstsche Anordnung.

Der Meßkondensator enthielt 3 Zylinder.

Mit Hilfe einer Elektrisiermaschine konnte der mittlere Zylinder B hoch aufgeladen werden und es bestand dann ein starkes Feld zwischen der mittleren und den beiden anderen Zylindern.

Es wurde die Dielektrizitätskonstante ohne und mit Feld gemessen.

Als Dielektrikum diente Amylalkohol, der starke Temperaturabhängigkeit zeigt, also Dipole enthalten muß. Da er zu gut leitete, wurde eine Lösung von 20 Proz. Amylalkohol in Benzol gewählt. Benzol zeigt keine Temperaturabhängigkeit.

Ratnowsky fand

ohne Feld	$\varepsilon = 3{,}089$
mit Feld 31,2 C.G.S.	$\varepsilon = 3{,}036$
Es ist also	$\Delta\varepsilon = 0{,}053$

Diesen Wert setzt Ratnowsky in seine Gleichung ein. Θ ergibt sich aus

$$\varepsilon = \frac{1 + 2\Theta}{1 - \Theta},$$

also

$$\Theta = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2},$$

N aus dem Molekulargewicht des Amylalkohols, der Planckschen Zahl

$$\frac{6{,}175 \cdot 10^{23}\ \text{Moleküle}}{\text{Grammolekül}},$$

unter Berücksichtigung, daß nur 20 Proz. Amylalkohol vorhanden.

Ratnowsky berechnet

$$m = 1{,}31 \cdot 10^{-19}$$

Diesen Wert findet er der Größenordnung nach übereinstimmend mit dem von Debye aus der Temperaturabhängigkeit berechneten

$$m = 7{,}9 \cdot 10^{-19}.$$

Bei der Berechnung muß Ratnowsky ein Fehler unterlaufen sein, denn man bekommt mit seinen Zahlen den Wert

$$m = 3{,}7 \cdot 10^{-20}.$$

Daß die Übereinstimmung nicht gut ist, sieht man viel besser, wenn man nicht m berechnet, sondern unter Zugrundelegung des Debyeschen Wertes für m $\Delta\varepsilon$.

Es ergibt sich nämlich

$$\Delta\varepsilon = 1{,}1 \cdot 10^{-4},$$

ein Wert, der mit $5{,}3 \cdot 10^{-2}$ nicht in Einklang gebracht werden kann.

Ich habe nun mit einer weit empfindlicheren Methode, die ich nachher gleich beschreiben werde, ebenfalls Messungen mit Amylalkohol angestellt, konnte aber eine derartige Änderung nicht finden.

Dieses brachte mich auf die Vermutung, daß die Voraussetzung Ratnowskys, die Dielektrizitätskonstante derartiger Flüssigkeiten sei nur bestimmt durch die Dipole, falsch sei.

Ich führte daher die Theorie durch unter Berücksichtigung der Verschiebungselektronen, also des Gliedes

$$p = \frac{Ne^2K}{f}.$$

Die Durchführung ist rechnerisch etwas komplizierter und führt zu einem wesentlich anderen Resultat. Ich gebe hier nur das Resultat an. Die Einzelheiten bringt meine Arbeit in der Z. f. Phys.

Man erhält

$$\varepsilon = \frac{1 + 2\Theta}{1 - \Theta} - \frac{4Nm^4}{15k^3T^3} \frac{E^2}{(1-\Theta)^4}.$$

Auch hier setzt sich der Ausdruck zusammen aus zwei Gliedern, deren erstes nur von der Temperatur abhängig ist, während das zweite die Abnahme mit der Feldstärke darstellt, also

$$\Delta\varepsilon = \frac{4Nm^4}{15k^3T^3} \frac{E^2}{(1-\Theta)^4}.$$

Rechnet man aus dieser Gleichung $\Delta\varepsilon$ für eine 20 prozentige Amylakohollösung in Benzol für ein Feld von 31,2 C.G.S. aus, so folgt

$$\Delta\varepsilon = 0{,}44 \cdot 10^{-7},$$

ein Wert, den ich selbst mit meiner äußerst empfindlichen Methode nicht hätte nachweisen können.

Ich suchte nun nach Flüssigkeiten, die eine experimentelle Prüfung zuließen. Schließlich erwies sich als brauchbar der Äthyläther.

Dieser isoliert vorzüglich, auch in ungemischten Zustande, man kann also sehr starke Felder verwenden. Ferner ist nach Debye das Dipolmoment sehr groß, nämlich $m = 11{,}8 \cdot 10^{-19}$. In einem Felde von 95,2 C.G.S., wie ich es bei meinen Versuchen mitunter benutzte, muß sich aus meiner Gleichung eine Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante

$$\Delta\varepsilon = 9{,}0 \cdot 10^{-6},$$

also nahe 10^{-5} ergeben.

Ich komme nun zur Beschreibung der Anordnung. Sie ist im wesentlichen dieselbe, wie ich sie vor einiger Zeit in den Verh. d. Deutsch. phys. Ges. beschrieben habe.

Auch hier will ich nur auf das Prinzip eingehen und muß in bezug auf Einzelheiten auf meine ausführlichere Arbeit verweisen.

Das Wesentliche an der Anordnung sind die beiden Schwingungskreise K_1

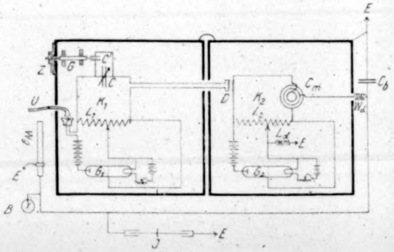


Fig. 1.

und K_2, in denen durch die Glühkathodenröhren G_1 und G_2 ungedämpfte Schwingungen erregt werden. K_1 enthält den variablen Drehkondensator C und einen kleinen Plattenkondensator C'. Dieser bestand aus zwei voneinander isolierten 1 qcm großen Messingplatten im Abstand von 2 mm. Ein Deckgläschen G konnte mittels Mikrometerschraube mehr oder weniger in den Zwischenraum hineingeschoben werden. An einem Zeiger Z wurde die jeweilige Stellung abgelesen. Die Kapazitätsänderung war in dem benutzten Bereich linear.

K_2 enthielt den eigentlichen Meßkondensator C_m. Er bestand aus 3 Zylindern (Fig. 2). Der innere und äußere waren mit K_2 verbunden, der innere konnte mittels Influenzmaschine auf hohe Spannung aufgeladen werden. Diese wurde reguliert durch den variablen

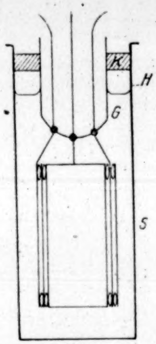


Fig. 2.

Graphitwiderstand W_g und gemessen durch das geeichte Braunsche Elektrometer B. Der Kreis K_2 war durch die Drosselspule L_d geerdet, so daß der innere und äußere Kondensatorzylinder dauernd auf dem Potential Null sich befand.

Von der Schwingungsamplitude kann man nämlich bei meiner Anordnung absehen, da die Anodenspannung zum Betrieb der von mir konstruierten Glühkathodenröhren nur 12 Volt betrug.

Der Blockkondensator C_b und der große Widerstand W_d sorgten dafür, daß der Kreis K_2 gegen kapazitive Änderung durch Berühren von W_g vollständig geschützt war.

Durch die sehr lose Kopplung D wurden die Schwingungen von K_2 auf K_1 übertragen. Durch Überlagerung entstehen Schwebungen, die im Telephon T hörbar werden. Durch den Schlauch U werden diese dem Ohre zugeführt (zur Vermeidung kapazitiver Änderungen).

Ich hatte die beiden Kreise soweit gegeneinander verstimmt, daß ich ungefähr 1000 Schwebungen/sec bekam, was als entsprechender Ton hörbar wurde. Dieser wurde mit einer Stimmgabel verglichen, die den Ton 1000 gab.

Man hatte also Resonanz, wenn im Telephon genau 1000 Schwebungen gehört wurden.

Haben wir in K_1 1001000 Schwingungen, so hört man zwischen Telephon und Stimmgabel keine Schwebung, wenn K_2 1000000 Schwingungen dagegen eine Schwebung, wenn K_2 1000001 Schwingungen ausführt.

Eine Änderung der Schwingungszahl um 10^{-6} entspricht also einer Schwebung/sec.

Da nun Schwingungszahl und Kapazität durch die Thomsonsche Formel verbunden sind, also

$$n = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}},$$

so entspricht, wie ich in meiner früheren Arbeit gezeigt, einer Kapazitätsänderung von 10^{-6} eine halbe Schwebung in der Sekunde.

Eine Änderung der Kapazität bzw. der Dielektrizitätskonstante von 10^{-5} muß also 5 Schwebungen in der Sekunde hervorrufen.

Ich will noch bemerken, daß die Flüssigkeit in das Kondensatorgefäß S bis zur Höhe H eingefüllt wurde, um Veränderung der Oberfläche zu vermeiden. Würden die Zuleitungsdrähte durch die Oberfläche hindurchtreten, so würde infolge Änderung der Oberflächenspannung in der Nähe der Drähte durch Aufladung zweifellos eine Kapazitätsänderung auftreten.

Zunächst untersuchte ich nun, wie reines Benzol, das so gut wie keinen Temperatureffekt zeigt und daher nach Debye keine Dipole enthalten soll, sich im elektrischen Feld verhält.

In Feldern von etwa 100 C.G.S. zeigten sich geringe Kapazitätsvergrößerungen. Dies kam daher, weil der Meßkondensator noch nicht stabil genug war. Durch Einschieben einer genügenden Anzahl von Glasstäbchen wurde dieser Effekt beseitigt. Ein Dipoleffekt (Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante) wurde nicht bemerkt.

Nun suchte ich die Versuche von Ratnowsky zu wiederholen. Es treten Polarisationseffekte auf, da die Flüssigkeit (10 bzw. 20 Proz. Amylalkohol in Benzol) in geringem Maße leitete. Diese Effekte gingen natürlich bei Fortnahme des Feldes nicht sofort zurück. Einen Dipoleffekt konnte ich nicht finden.

Dagegen zeigte Äthyläther eine Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante, die bei Fortnahme des Feldes sofort zurückging.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

Zunächst wurde der fein verstellbare Kondensator C so eingestellt, daß keine Schwebungen vorhanden waren. Dann wurde eine bestimmte Spannung angelegt und am Braunschen Elektrometer abgelesen.

Die entstehenden Schwebungen wurden durch Verschieben von C' kompensiert und die Zeigerstellung abgelesen.

So ist die Tabelle II entstanden.

Spalte 1 zeigt die Spannungen in Volt, Spalte 2 die Teilstriche am Meßkondensator, Spalte 3 die Mittel daraus.

Spalte 4 zeigt die Mittel multipliziert mit 2,9. Die entstandenen Werte verhalten sich recht

Tabelle II.

Spannung in Volt	Teilstriche am Meßkondensat.	Mittel	Mittel mit 2,9 multipliziert
6000	10 13 12 13 14	12,5	36,3
8000	20 25 22 22 20	21,8	63,2
10000	38 35 33 33 41	36	104,4

genau, wie die Quadrate der Spannungen bzw. Feldstärken, wie es die Theorie verlangt.

Daß es sich tatsächlich um eine Kapazitätsverkleinerung handelt, folgt daraus, daß C' verkleinert werden mußte, um die Schwebungen zum Verschwinden zu bringen.

Es bleibt noch festzustellen, daß die Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante der Größenordnung nach übereinstimmt mit der theoretisch berechneten.

Dazu muß man den Kondensator C' in Schwebungen eichen.

Es wurde so verfahren:

Kondensator C' auf Null gestellt und durch Variieren von C die etwa vorhandenen Schwebungen zum Verschwinden gebracht.

Nun wurde durch Drehen von Z um 10 Teilstriche C' geändert und die Zahl der auftretenden Schwebungen mit der Stoppuhr gemessen. Tabelle I zeigt das Resultat.

Tabelle I.

Teilstriche	Zahl der Schwebungen
10	2,7
15	4
20	5,3
25	6,7

Wir können nun die Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante berechnen. Greifen wir dazu den Wert für 6000 Volt in Tabelle II heraus.

In Teilstrichen beträgt sie 12,5.

Nach Tabelle I entsprechen 12,5 Teilstriche 3,35 Schwebungen/sec.

Nun hatten wir vorhin gesehen, daß bei meiner Anordnung entspricht

$$\begin{aligned} &{}^1/_2 \text{ Schwebung/sec} = 10^{-6}, \\ \text{also } &1 \quad „ \quad = 2\times10^{-6} \\ \text{und } &3{,}35 \quad „ \quad = 6{,}7\times10^{-6}. \end{aligned}$$

Der Abstand der Zylinder betrug 2,1 mm, die Feldstärke absolut also bei 6000 Volt **95,2** C.G.S.

Für diese Feldstärke hatten wir theoretisch den Wert für die Verkleinerung

$$\Delta\varepsilon = 9\times10^{-6} \text{ gefunden.}$$

$$\text{Experimentell } \Delta\varepsilon = 6{,}7\times10^{-6}.$$

Eine Übereinstimmung, die recht befriedigt. Daß der experimentell gefundene Wert kleiner ist, wie der theoretische, erklärt sich daraus, daß der Kondensator C_m nicht die gesamte Kapazität des Kreises K_2 darstellt. Ein Bruchteil entfällt auf die Verbindungsdrähte, die Kapazität der Röhre und der Selbstinduktion.

Diese Kapazitäten wären noch zu bestimmen.

Nach diesen Resultaten scheint mir einwandsfrei die Existenz der Dipole bewiesen. Ferner aber geht aus ihnen hervor, daß man die Wirkung der Verschiebungselektronen nicht einfach vernachlässigen darf.

Es wird nun weiter von Interesse sein, eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Effekts und eine Untersuchung eines Gemisches einer dipolfreien und Dipole enthaltenden Flüssigkeit. Diese zeigen mitunter eine starke Abweichung von der Mischungsregel. Durch Bestimmung von $\Delta\varepsilon$ bei verschiedenen Konzentrationen wäre möglicherweise festzustellen, ob die Abweichungen hervorgerufen werden durch eine Einwirkung des Lösungsmittels auf die Dipole, d. h. auf die Schwerpunktsverlagerung der entgegengesetzten Ladungen oder die Verschiebungselektronen selbst. Diese zeigen mitunter eine starke Abweichung der Mischungsregel.

Diskussion.

Rubens: Darf ich den Herrn Vortragenden fragen, ob er solche Versuche auch für feste Körper angestellt hat? Diese dürften den Effekt nicht zeigen, da die Dipole nicht drehbar sind.

Herweg: Mit festen Körpern habe ich Versuche nicht angestellt.

Debye: Gemische von Alkoholen und Benzol sind untersucht worden von Frl. Lange. Es zeigte sich, daß mit zunehmender Konzentration Änderungen der Dielektrizitätskonstante Hand in Hand gehen, welche als Assoziationen zu Doppel- und Dreifach-Molekülen zu erklären sind, wobei die Dreifach-Moleküle als Dipole ausscheiden infolge der inneren (dreieckbildenden) Anordnung.

C. Ramsauer (Heidelberg), Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen [1]).

Kommt ein Elektron, welches einem einheitlichen Elektronenstrahl angehört, in den Bereich eines Gasmoleküls, so können drei Fälle eintreten:

1) Die ausführliche Darstellung ist Anfang September dieses Jahres den Annalen der Physik eingereicht.

1. Das Elektron wird durch das einmalige Zusammentreffen völlig aus dem Strahl ausgeschieden, indem es dauernd oder vorübergehend festgehalten, d. h. absorbiert wird. Ähnlich wirkt die hiervon experimentell schwer zu trennende Reflexion, die deshalb auch als unechte Absorption bezeichnet wird.
2. Das Elektron wird durch das Molekül merklich beeinflußt, ohne jedoch seine Zugehörigkeit zum Strahl praktisch zu verlieren. Die Einwirkung besteht in einer Ablenkung, die bei häufiger Wiederholung zur Diffusionserscheinung führt, und, bezüglich oder, in einer Geschwindigkeitsverminderung.
3. Das Elektron wird weder in der Richtung noch in der Geschwindigkeit merklich beeinflußt.

In diesem Sinne wollen wir kurz unterscheiden: den absorbierenden Querschnitt I, den ablenkenden Querschnitt II, den frei durchlässigen Querschnitt III.

Ich habe mir nun die Aufgabe gestellt, den gesamten, überhaupt wirksamen Querschnitt, also I + II, der Gasmoleküle für langsame Elektronen von etwa 1 Volt Geschwindigkeit festzustellen und mit dem absorbierenden Querschnitt, also I, zu vergleichen.

Der absorbierende Querschnitt ist aus Absorptionsmessungen bekannt und wurde neuerdings nochmals für Elektronen geringster Geschwindigkeit von Herrn Hans Ferd. Mayer im Heidelberger Radiologischen Institut unter besonders weitgehenden Vorsichtsmaßregeln bestimmt, übrigens ohne jede Mitwirkung von meiner Seite. Die Arbeit befindet sich im Druck bei den Annalen der Physik, Herr Mayer war aber so liebenswürdig, mir schon jetzt seine Resultate zur Verfügung zu stellen. Der so gefundene absorbierende Querschnitt der Gasmoleküle eines cm^3 von 1 mm Quecksilberdruck (das sogenannte spezifische Absorptionsvermögen) a umfaßt nur den Querschnitt I, nicht aber II, da die in ihrer Bahn zum Auffangekäfig abgelenkten Elektronen durch die gleiche Anzahl der aus dem sogenannten Schutzring hinüberdiffundierenden Elektronen ersetzt werden, und da Geschwindigkeitsverluste an der Bewegungsrichtung nichts ändern.

Diesen eigentlichen Absorptionsmessungen gegenüber erhält man den gesamten überhaupt wirksamen Querschnitt, wenn man die Elektronen durch ein entsprechendes Magnetfeld zwangsmäßig auf einer durch Blenden festgelegten Kreisbahn in den Auffangekäfig leitet. Die formalen Beziehungen der Absorptionsgleichung bleiben dieselben, der gefundene Wert a hat jetzt aber die Bedeutung von I + II. Denn jetzt führt jede Ablenkung und auch jede Geschwindigkeitsverminderung zur endgültigen Ausscheidung aus dem Strahlengange. Eine zufällige Rückkehr ist sehr unwahrscheinlich, da hierzu eine bestimmte Richtung und eine bestimmte Geschwindigkeit notwendig sind, soweit nicht diese Bedingungen durch die endliche Größe des Bahnquerschnitts etwas verwischt werden.

Für wirkliche Messungen muß diese Methode selbstverständlich ebenso wie die eigentliche Absorptionsmethode, als Differenzmethode ausgebildet werden, um etwaige Änderungen der Elektronenemission bei Einführung des Gases auszuschalten. Dies geschieht durch Anwendung zweier Kreisbahnen von verschiedenen Längen, die zu je einem Auffangekäfig führen. Es genügt dann, das Verhältnis der Elektronenmengen, die im Anfangszustand (der übrigens kein völliges Vakuum zu sein braucht) zu den beiden Käfigen gelangen, und das Verhältnis der analogen Elektronenmengen nach Einführung eines Gases von bestimmtem Drück festzustellen. Der so gefundene Wert der Querschnittssumme aller Moleküle eines cm^3 vom Druck 1 mm Quecksilber, welcher nach Obigem I + II entspricht, werde mit „a“ bezeichnet.

In der folgenden Tabelle sind die so erhaltenen Werte „a“ mit den Mayerschen Werten a für annähernd gleiche Elektronengeschwindigkeit (etwa 0,75 bis 1 Volt) zusammengestellt.

Gas	a	„a“
H_2	47,9	43,8
N_2	31,8	31,9
He	19,7	19,1

a und „a“ sind also innerhalb der Versuchsfehler der beiden durchaus verschiedenen Methoden gleich, jedenfalls ist „a“ nicht merklich größer als a.

Das Elektron wird also entweder absorbiert oder überhaupt nicht beeinflußt, die Ablenkung und damit die Diffusion fehlt völlig, wie Herr Lenard dies bereits aus der bisherigen Gesamtkenntnis des Verhaltens der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen geschlossen hatte. Anders ausgedrückt: das Molekül besitzt eine bestimmte Grenze gegenüber langsamen Elektronen. Dies Ergebnis ist namentlich bei einem so offenen Gebilde wie H_2 sehr bemerkenswert, da hier eine allmähliche Abnahme der Wirkung von der völligen Festhaltung bis zur völligen Nichtbeeinflussung wahrscheinlicher wäre. Das Ergebnis steht offenbar im Zusammenhang mit der auch jetzt wieder von Herrn Mayer weitgehend bestätigten Tatsache, daß der ab-

sorbierende Querschnitt eines Gasmoleküls mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit schließlich konstant wird. Ob es sich hierbei um eine räumliche Begrenzung der Kraftlinien, wie Herr Lenard sie annimmt, handelt oder ob eine quantenhafte Erscheinung vorliegt, mag dahingestellt bleiben.

Wie außerordentlich verschieden das Verhalten dieser langsamen Elektronen gegenüber schnellen Elektronen ist, zeigt folgender Vergleich. Die Strahlintensität wird bei den hauptsächlich benutzten Gasdrucken auf dem kleineren Wege auf etwa das 0,4fache vermindert. Um die gleiche Verminderung bei Elektronen von 0,35 Lichtgeschwindigkeit hervorzurufen, wäre eine Schicht von 0,0002 cm *Al* erforderlich. Die Diffusion würde aber in diesem Falle so groß sein, daß der Strahl sich bereits nach Durchlaufung von $^1/_{500}$ dieser Strecke (sogenannte Parallelfelddicke) um den merklichen Betrag von 10^0 allseitig verbreitert hätte.

Ich komme jetzt noch zu einem besonderen Resultat, welches das Argon betrifft. Argon zeigt nach den ersten Lenardschen Messungen noch bei etwa 10 Volt ein durchaus normales Verhalten, sein Querschnitt ist etwa der gleiche wie der des N_2-Moleküls. Während nun die anderen Gase, soweit sie bis jetzt untersucht sind, mit abnehmender Strahlengeschwindigkeit sich einem konstanten Wert nähern, nimmt der Querschnitt von Argon außerordentlich ab, wie am besten aus dem Vergleich mit den gaskinetischen Querschnitten hervorgeht. So geben, in Einheiten des gaskinetischen Querschnitts gemessen, die untersuchten Gase folgende Werte: H_2 3,4; N_2 1,4; *He* 2,3; *A* 0,14 für 0,75 Volt und 0,3 für 1,1 Volt. Die weitere Verfolgung der Argonwerte für größere und geringere Elektronengeschwindigkeiten zeigt eine noch weitere Abnahme nach kleineren Geschwindigkeiten und eine Zunahme nach größeren Geschwindigkeiten, soweit die hierfür weniger geeignete Methode Schlüsse zuläßt. Herrn Mayers Versuche bestätigen übrigens durchaus dies Verhalten des Argons für den absorbierenden Querschnitt.

Nach dem Wesen der benutzten Methode erscheint der Schluß berechtigt, daß es sich bei dieser Erscheinung um eine freie Durchlässigkeit des Argonatoms für langsamste Elektronenstrahlen handelt.

Diskussion.

Franck: Ich möchte mir erlauben darauf hinzuweisen, daß Herr Hertz und ich früher (mit einer Anordnung, die an der Tafel erläutert wurde) Resultate über die freien Weglängen der Elektronen in verschiedenen Gasen erhalten haben, die in Übereinstimmung mit den Daten der kinetischen Gastheorie sind. Eine augenblicklich im Gange befindliche Doktorarbeit scheint bisher die gleichen Resultate zu ergeben, bis auf einen kleinen Gang der freien Weglänge mit der Geschwindigkeit, wobei es sich um ca. 10 Voltstrahlen handelt. Diese Übereinstimmung scheint mir nach der Bohrschen Theorie zu erwarten zu sein, da es sich bei Zusammenstößen von Molekülen, ja auch um das Eindringen von Elektronen des einen Moleküls in die Kraftfelder der Elektronen des anderen Moleküls handelt, wobei die umlaufenden Elektronen ähnliche Geschwindigkeiten haben wie bei unsern Versuchen.

Ramsauer: Die verhältnismäßig großen Werte von *a* und „*a*" gegenüber den gaskinetischen Querschnitten erklären sich zum Teil dadurch, daß für die letzteren die sehr kleinen Werte „Q_t corr" der Landoltschen Tabellen (4. Aufl.) zugrunde gelegt sind, so daß die angeführte Differenz vielleicht in Wirklichkeit nicht so groß ist, wie Herr Franck annimmt. Bei Argon liegt insofern kein Widerspruch vor, als die große Durchlässigkeit erst weit unter 10 Volt auftritt. Das theoretische Argument scheint mir insofern nicht zwingend zu sein, als das Elektron bei diesen Versuchen frei, in der kinetischen Gastheorie aber an sein Muttermolekül gebunden ist.

Max Born (Frankfurt a. M.), Eine direkte Messung der freien Weglänge neutraler Atome.

(Nach gemeinsam mit Frl. E. Bormann ausgeführten Versuchen.)

Herr O. Stern hat die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen, die aus erhitztem Silber bei höchstem Vakuum austreten, direkt gemessen und dadurch bewiesen, daß es einzelne Silberatome sind[1]). Dieser Befund legt es nahe, solche Molekularstrahlen von Silber zur Sichtbarmachung und Messung der freien Weglänge zu benutzen. Wir haben orientierende Versuche in dieser Richtung angestellt, über die ich hier berichten will.

Ich führe sogleich die Versuchsanordnung vor (Fig. 1). Der eigentliche Apparat befand sich in dem Quarzrohr *Q* von etwa 3 cm Durchmesser, das durch einen Schliff mit den Glasteilen der Apparatur verbunden war. Das Quarzrohr hatte unten eine Verengerung zur Aufnahme einiger Silberkörnchen *S*; diese konnten durch einen kleinen elektrischen Ofen *O* zum Verdampfen gebracht werden. Über dem Silber

1) O. Stern, Zeitschr. f. Phys. **2**, 49, 1920.

befand sich ein Gestell aus Messing; dieses war unten durch eine Platte abgeschlossen, die in der Mitte ein Messingröhrchen R von 3 mm innerem Durhmesser trug; durch dieses Rohr wurde ein Strahl des verdampfenden Silbers

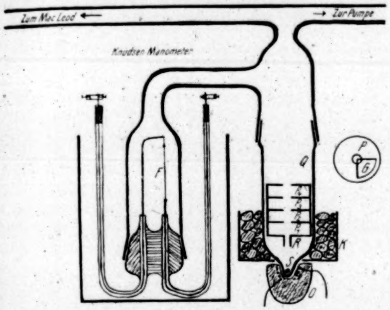


Fig. 1.

ausgeblendet. Darüber waren in je 1 cm Abstand 4 kreisförmige Messingplatten P_1, P_2, P_3, P_4 angebracht; eine solche Platte P ist neben der Hauptfigur in Aufsicht abgebildet. Jede Platte P hatte eine zentrale Durchbohrung von 5 mm Durchmesser und war so eingerichtet, daß ein Quadrant, der aus einer Glasscheibe von 15 mm Durchmesser und $^1/_2$ mm Dicke geschnitten war, in fixierter Lage darauf gelegt werden konnte; die Spitze des Quadranten erreichte so die Mitte des durch das Röhrchen R austretenden Silberstrahls und diente gewissermaßen als Sonde zur Messung der Strahlintensität. Die vier Platten P_1, P_2, P_3, P_4 waren so befestigt, daß der Glasquadrant jeder folgenden um 90° gegen den darunter befindlichen verdreht war.

Bei den angegebenen Dimensionen des Apparates war dann von der Spitze eines jeden der Quadranten die untere Öffnung des Röhrchens R vollständig sichtbar, so daß die Quadranten sich nicht gegenseitig einen Teil der Silberstrahlung abfingen.

Dicht über dem Ofen O befand sich ein Messingkasten K, der mit fester Kohlensäure gefüllt war, um die Temperatur der Röhre und damit die Gasentwicklung möglichst niedrig zu halten. Das Quarzrohr hat das Temperaturgefälle von mehr als 1000° auf $^1/_2$ cm bei täglich wiederholten Versuchen wochenlang ausgehalten.

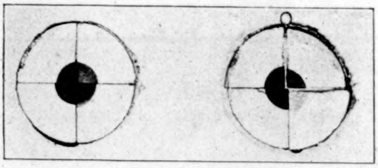
Zum Evakuieren diente ein von der Firma Hanff & Buest geliefertes Aggregat aus einer Vollmerschen Quecksilber-Dampfstrahlpumpe und einer Diffusionspumpe, das mit einem kugelförmigen, in die Glasleitung eingefügten Dewargefäß zur Aufnahme flüssiger Luft versehen war, um die Quecksilberdämpfe zurückzuhalten. Ein Geißlersches Rohr diente zum Beobachten des Vakuums. Die Druckmessung geschah mit einem Mac Leodschen Manometer, das Drucke von einigen 10^{-6} mm Hg noch festzustellen erlaubte. Zwischen dem Manometer und dem Apparat war in die Glasleitung ein zylindrisches Dewargefäß eingeschaltet, das zur Zurückhaltung der Quecksilberdämpfe mit fester Kohlensäure gefüllt wurde. Ferner hatte die Leitung zwischen diesem Dewargefäß und dem Quarzrohr eine Abzweigung, die zu einer Luftschleuse führte; sie bestand aus einer etwa 4 Liter fassenden Kugel, die mit dem Apparat und der Außenluft durch kurze, enge mit je 2 Hähnen verschließbare Röhrchen verbunden war. Hierdurch konnte der Druck in Stufen von etwa $5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg verändert werden. Um den Druck während des Versuches konstant halten zu können, war ein Widerstandsmanometer nach Knudsen[1]) dicht oberhalb des Quarzrohrs mit einem weiten Verbindungsrohr angeschlossen. Dieses Manometer bestand aus einem Platindraht von 0,015 mm Durchmesser, dessen Widerstand mit einer Brückenschaltung gemessen wurde. Das Manometerrohr war von einem Blechkasten umgeben, der mit Wasser gefüllt werden konnte, um die äußere Temperatur konstant zu halten. Als Nullinstrument der Brückenschaltung diente ein empfindliches Galvanometer von Hartmann & Braun, das mit Spiegel und Skala abgelesen wurde. Bei den Versuchsdrucken von etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg machte sich eine Druckänderung von 10^{-5} mm Hg durch einen Ausschlag von 1 Skalenteil bemerkbar.

Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt. Zunächst wurde das evakuierte Quarzrohr längere Zeit stark erhitzt, um die adsorbierten Gase aus dem Silber, den Wänden des Rohres und des Messingapparates auszutreiben. Sodann wurde mit Hilfe der flüssigen Luft und der festen Kohlensäure das höchste erreichbare Vakuum hergestellt; mit dem Mac Leod konnte dann kein Druck mehr festgestellt werden, er war sicher niedriger als 10^{-6} mm Hg. Nun wurde der elektrische Ofen geheizt und der stationäre Zustand hergestellt, bei dem ein Strahl des verdampfenden Silbers aus dem Röhrchen R austrat. Man sah dann bald auf dem untersten Quadranten einen Silberniederschlag entstehen, und wenig später folgten die höheren Quadranten. Sobald auch der oberste Quadrant einen deutlich sichtbaren Silberbelag hatte, wurde der Heizstrom unterbrochen, trockene Luft ein-

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. (4), **34**, 593, 1911.

gelassen, das Quarzrohr abgenommen und die 4 Quadranten aus ihren Fassungen zur weiteren Untersuchung entfernt.

Darauf wurde der Versuch wiederholt, wobei aber der Apparat von der Pumpe durch einen Hahn abgeschaltet und mittels der Luftschleuse ein gewisser Druck darin erzeugt war. Dieser Druck wurde mit Hilfe des Knudsen-Manometers in der Weise konstant gehalten, daß der Beobachter am Galvanometer durch kurzes Öffnen des nach der Pumpe führenden Hahnes den Druck erniedrigte, sobald er am Ausschlag des Galvanometers die Abgabe von Gasen aus den erhitzten Teilen des Apparates bemerkte. Vor und nach dem Heizen des Ofens *O* wurde der Druck am Mac Leod gemessen; die so erhaltenen Werte stimmten auf etwa 10 Proz. überein. Dieser Fehler rührt daher, daß die Regulierung durch einen gewöhnlichen Hahn bei der Zugkraft der Diffusionspumpen viel zu grob ist, so daß beträchtliche Druckschwankungen auftreten. Durch einen kapillaren Hahn läßt sich dieser Mangel beheben.

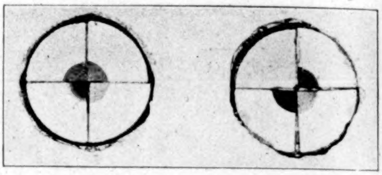


Nr. 7. $p = 0$. Nr. 8. $p = 5{,}8 \cdot 10^{-3}$.

Fig. 2.

Die Resultate werden durch die Fig. 2 illustriert; diese ist nach einer 1,5 linear vergrößerten Photographie der Silberschichten hergestellt[1]). Das linke Bild (Versuch Nr. 7) zeigt die 4 Quadranten, nebeinandergelegt, die bei höchstem Vakuum ($p = 0$) bestrahlt sind; das rechte Bild (Nr. 8) entspricht einem Drucke $p = 5{,}8 \cdot 10^{-3}$ mm. Man sieht bei $p = 0$ eine relativ geringe Abnahme der Schwärzung mit wachsendem Abstande, die von der geometrischen Schwächung des Strahls herrührt; dagegen erkennt man bei $p = 5{,}8 \cdot 10^{-3}$ eine viel kräftigere Abnahme der Schwärzung mit dem Abstande, die durch die Zusammenstöße mit den Luftmolekeln erzeugt wird[2]). Daß es sich um einen scharf begrenzten Strahl handelt, zeigt der unterste (dunkelste) Quadrant, bei dem die Blendenöffnung weiter ist als der Strahldurchmesser; man sieht die Grenze des Strahls bei $p = 0$ ziemlich scharf abgesetzt, dagegen bei $p = 5{,}8 \cdot 10^{-3}$ mm einen flachen Übergang, der die zerstreute Strahlung verrät.

Die Fig. 3 zeigt dasselbe mit etwas anderen Schwärzungsstärken[1]); auch hier ist die



Nr. 6. $p = 0$. Nr. 9. $p = 4{,}5 \cdot 10^{-3}$.

Fig. 3.

Schwächung des Strahls bei niederem Vakuum ($p = 4{,}5 \cdot 10^{-3}$ mm) deutlich sichtbar.

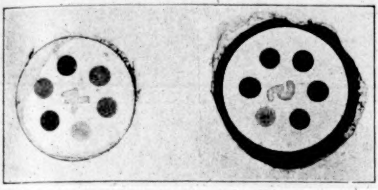
Quantitative Messungen der Schichtdicken konnten wir bisher nur in unvollkommener Weise ausführen, da uns die geeigneten Apparate nicht zur Verfügung standen. Die Schwierigkeit beruht auf der Kleinheit der Silberflächen; denn es kommt nur die äußerste Spitze der Quadranten, die in die Mitte des Strahls hineinreicht, in Betracht, mit einem Radius von höchstens $^1/_2$ mm Länge. Herr Prof. Brendel, der Leiter der hiesigen Sternwarte, stellte uns ein Hartmannsches Photometer zur Verfügung, das zur Photometrierung von Sternaufnahmen dient; dieses hatte ein genügend kleines Gesichtsfeld, um die Spitzen der Quadranten photometrieren zu können. Wir versuchten, den photographischen Schwärzungskeil des Instruments folgendermaßen zu eichen: Es wurde ein kleiner Apparat gebaut, der es erlaubte, eine Glasscheibe von 15 mm Durchmesser in 6 äquidistanten Winkelstellungen innerhalb des Quarzrohrs dem Silberstrahl beliebige Zeiten zu exponieren; die Drehung der Scheibe wurde durch eine Uhrfeder bewirkt und die Fixierung in den 6 Stellungen durch eine Art Ankerhemmung, die von außen durch einen Elektromagneten betätigt wurde. Die Fig. 4 zeigt die Reproduktionen von 2 solchen Aufnahmen; ein Silberfleck (bei Versuch Nr. 4 der stärkste Fleck links unten, bei Nr. 5 der starke Fleck ganz links) ent-

1) Vor der Versammlung wurden die Silberschichten selbst projiziert.

2) In Fig. 2 ist der oberste (schwächste) Quadrant bei Versuch Nr. 7 rechts oben, bei Versuch Nr. 8 rechts unten, abgebildet. In Fig. 3 ist der oberste (schwächste) Quadrant bei beiden Versuchen Nr. 6 und 9 rechts unten. Darauf ist beim Vergleich zu achten.

1) Bei dem Versuch Nr. 9 fehlt die Schwärzung auf dem zweiten Quadranten von unten; beim Aufkleben des Glasscheibchens auf eine größere Glasplatte mit Kanadabalsam ist der Silberbelag versehentlich nach außen gekommen und nachher beim Reinigen abgewischt worden.

steht bei Beginn des Versuches bis zur Erreichung konstanter Temperatur und geht für die Messung verloren, dann folgen (nach links herum) Expositionen von etwa 1, 2, 4, 8 Sek. Dauer, zu-



Nr. 4. Nr. 5.

Fig. 4.

letzt nochmals eine von 2 Sek. Dauer zur Kontrolle, ob der Strahl konstante Stärke behalten hat. Man sieht, daß das der Fall ist. Trotzdem haben die Versuche bisher noch keine brauchbare, glatte Eichkurve für das Photometer ergeben. So zeigen bei Versuch Nr. 4 zwei Expositionen (die beiden rechts), deren Dauern sich wie 1 : 2 verhalten, photometrisch fast genau dieselbe Schwärzung, obwohl die Silberschichten für das Auge sehr verschieden aussehen; die Schichten sind nämlich stark gefärbt, die dünneren rötlich, die dickeren blau. Die Versuche müssen mit besseren optischen Mitteln wiederholt werden.

Mit einer vorläufigen recht rohen Eichkurve haben wir einige relative Schichtdicken bestimmt und in der folgenden Weise rechnerisch verwendet. Ist D_{10} die Schichtdicke des Silbers auf der ersten Platte bei höchstem Vakuum, so ist die Schichtdicke bei der mittleren freien Weglänge λ

$$D_1 = D_{10} e^{-\frac{z_1}{\lambda}},$$

wo z_1 der Abstand der Platte von der Strahlenquelle ist. Ebenso gilt für die zweite Platte

$$D_2 = D_{20} e^{-\frac{z_2}{\lambda}}.$$

Daraus folgt

$$\lambda = \frac{z_2 - z_1}{\log\left(\frac{D_1}{D_2} \cdot \frac{D_{20}}{D_{10}}\right)}.$$

Nun war bei unserem Apparat für je 2 aufeinander folgende Platten $z_2 - z_1 = 1$ cm; ferner fanden wir für den Ausdruck

$$\frac{D_1}{D_2} \cdot \frac{D_{10}}{D_{20}}$$

bei den beiden in den Figuren 2 und 3 dargestellten Versuchspaaren die Werte 1,8 bzw. 1,5. Daher erhält man

für $p = 5{,}8 \cdot 10^{-3}$: $\lambda = 1{,}7$ cm, $p\lambda = 9{,}9 \cdot 10^{-3}$,
„ $p = 4{,}5 \cdot 10^{-3}$: $\lambda = 2{,}4$ „ $p\lambda = 10{,}8 \cdot 10^{-3}$.

Das Produkt $p\lambda$ ist hinreichend konstant, wie es die Theorie verlangt; der Mittelwert ist $p\lambda = 0{,}01$. Man kann nun λ in Beziehung bringen zu dem Molekularabstand σ, d. h. der Entfernung der Mittelpunkte eines Silberatoms und einer Luftmolekel im Augenblicke der Berührung. Es ist leicht zu zeigen, daß hier der Maxwellsche Ausdruck für die freie Weglänge[1]) in Strenge gültig ist, nämlich die Formel:

$$\frac{1}{\lambda} = \pi N' \sigma^2 \sqrt{1 + \frac{mT'}{m'T}}.$$

Dabei ist N' die Anzahl der Luftmolekeln in der Volumeneinheit, m' ihr Molekulargewicht und T' ihre absolute Temperatur, während m, T die entsprechenden Größen für den Silberdampf bedeuten.

Nun ist $N' = 3{,}56 \cdot 10^{16} p$, wenn der Druck in mm Hg gemessen wird. Setzten wir ferner
für Luft $m' = 30$, $T' = 300$,
„ schmelzendes Silber $m = 108$, $T = 1300$,
so wird

$$\sqrt{1 + \frac{mT'}{m'T}} = 1{,}35$$

und

$$\sigma^2 = \frac{1}{\pi \lambda N' \sqrt{1 + \frac{mT'}{m'T}}} = \frac{0{,}0662 \cdot 10^{-16}}{\lambda p}.$$

Setzen wir den oben gefundenen Wert $p\lambda = 0{,}01$ ein, so erhalten wir $\sigma^2 = 6{,}6 \cdot 10^{-16}$, also

$$\sigma = 2{,}6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Die Methode führt also zur richtigen Größenordnung. Wir glauben, daß sie sich zu einem exakten Meßverfahren ausgestalten läßt. Hierzu ist in der Hauptsache nur eine genaue Bestimmung der relativen Dicken dünner Silberschichten erforderlich. Wir wollen mit Hilfe der Molekularstrahlen die Abstände σ für verschiedene, strahlende Materie in verschiedenen Gasen zu bestimmen versuchen; ferner scheint es uns möglich, durch Messung der abgelenkten Strahlung Schlüsse auf das Kraftgesetz zu ziehen, das beim Zusammenstoß wirksam ist. Die Elementarprozesse der kinetischen Gastheorie werden so der direkten Beobachtung zugänglich.

Die Mittel zu dieser Arbeit stammen aus einer Stiftung des Herrn Henry Goldman in New York, dem wir an dieser Stelle unsern Dank für seine hochherzige Hilfe aussprechen.

1) Vgl. etwa J. H. Jeans, The Dynamical Theory of Gases (Cambridge 1904), Ch. XI, § 284, S. 233.

Diskussion.

Rubens: Bei der Farbe der dünnen Silberschichten kann es sich wohl nicht um Newtonsche Farben handeln, da die Schichtdicke nur ein sehr kleiner Bruchteil der Wellenlänge ist.

Born: Ich muß es offen lassen, woher die Farben kommen; doch steht so viel fest, daß man mit Hilfe von Durchlässigkeitsmessungen die Dicke der Silberschichten nicht genau bestimmen kann.

Nernst: Hält der Vortragende die Theorie Maxwells und die spätere Brillouins, die aus dem Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung der Gase das Kraftgesetz zu berechnen erlaubt, nicht für einwandfrei?

Born: Meiner Meinung nach geben die alten Methoden der kinetischen Gastheorie keine zuverlässigen Resultate. Solche wären erst von einer Ausarbeitung der Hilbertschen Theorie zu erwarten.

Debye: Ich glaube eigentlich, daß die gewünschte Verschärfung der mathematischen Methoden inzwischen durch die Arbeiten von Chapman und Enskog erreicht sein dürfte.

O. Stern (Frankfurt a. M.), Eine direkte Messung der thermischen Molekulargeschwindigkeit.

Die von der Molekulartheorie vorausgesetzte Temperaturbewegung der Moleküle ist durch zahlreiche Folgerungen, die durchweg von der Erfahrung bestätigt wurden, sehr wahrscheinlich gemacht. Die Geschwindigkeit dieser hypothetischen Bewegung wurde aber bisher noch nie direkt gemessen. Dies gelang dem Vortragenden durch folgende Anordnung:

Ein schwach versilberter Platindraht wurde in einem aufs höchste vakuierten Raume elektrisch geglüht, so daß das Silber schmolz und verdampfte und die Silberatome nach allen Seiten geradlinig vom Drahte ausstrahlten. Durch einen parallel zum Drahte angebrachten Spalt wurde ein schmales Bündel Silbermolekülstrahlen ausgeblendet, das auf eine Auffangplatte fiel und dort einen Strich erzeugte. Draht, Spalt und Auffangplatte befanden sich auf einem Rahmen, der um eine durch den Draht gehende Rotationsachse rasch gedreht wurde. Dabei erfolgt eine Verschiebung der Silberlinie entgegen der Rotationsrichtung. Denn ein vom Draht ausgehendes Silbermolekül braucht eine bestimmte Zeit, um bis zur Auffangplatte zu gelangen und während dieser Zeit hat sich die Platte bereits ein Stück weiter bewegt. Man kann auch sagen, in dem rotierenden System des Rahmens wirkt auf die bewegten Moleküle eine Korioliskraft, die sie ablenkt. Aus dem Betrage der Verschiebung, den Dimensionen des Apparates und der Drehgeschwindigkeit ergibt sich durch eine einfache Rechnung die Größe der Geschwindigkeit der Silbermoleküle. Die auf diese Weise gemessene mittlere Geschwindigkeit ergab sich zu etwa 650 m/sec, in Übereinstimmung mit dem theoretisch zu erwartenden Wert. Nähere Einzelheiten über Versuchsanordnung und Resultate siehe Zeitschr. f. Phys. **2**, 49, 1920 und ein demnächst an gleicher Stelle erscheinender Nachtrag.

Diskussion.

Marx: Gestatten Sie mir die Anfrage, ob die Methode so sicher ist, daß, wenn man wirklich Abweichungen vom Maxwellschen Verteilungsgesetz findet, diese eindeutig zu deuten sind. Könnten die gefundenen Abweichungen nicht z. B. auch auf Doppelmoleküle oder dergleichen zurückführbar sein?

Stern: Diese Abweichungen würden ganz anderer Art sein; Doppelmoleküle würden eine entsprechende kleinere Geschwindigkeit haben.

Geitler: Es ist mir augenblicklich nicht ganz klar, ob man in einem solchen Silberdampfstrahl überhaupt die Maxwellsche Verteilung erwarten darf.

Stern: Die Geschwindigkeitsverteilung ist nicht die Maxwellsche, aber sie läßt sich aus der kinetischen Gastheorie berechnen.

Reinhold Fürth (Prag), Die statistischen Methoden der Physik und der Begriff der Wahrscheinlichkeitsnachwirkung.

Das Folgende stellt einen Beitrag zur Klärung der Grundlagen der physikalischen Statistik dar, speziell was den von Smoluchowski eingeführten Begriff der Wahrscheinlichkeitsnachwirkung betrifft. Werfen wir zunächst einen Blick auf den bekannten Gegensatz zwischen der klassischen und der statistischen Auffassung der physikalischen Gesetzmäßigkeiten. Die klassische Auffassung ist doch die: Der Ablauf der Ereignisse ist bestimmt durch gewisse Differentialgleichungen, deren Integration gestattet, aus dem völlig gegebenen Anfangszustande eines sogenannten abgeschlossenen Systems mit Bestimmtheit auf den Zustand nach einer gewissen Zeit t zu schließen. Kenne ich also alle, die Veränderungen in dem System bestimmenden Parameter zur Zeit Null, so kann ich mit völliger Determiniertheit einen beliebigen zukünftigen Zustand voraussagen. Anders die statistische Betrachtungsweise: sie behauptet, daß die wahrnehmbare Gesetzmäßigkeit und relative Einfachheit des physikalischen Geschehens in Wirklichkeit nur eine

scheinbare sei, und ein Produkt aus einer sehr großen Anzahl von Teilvorgängen, die von nichts anderem als dem Zufall regiert werden und, als Kollektiv betrachtet, diese Einfachheit nur dem Umstande verdanken, daß es sich um statistische Massenerscheinungen handelt, von denen erfahrungsgemäß bekannt ist, daß sie von Gesetzen nach Art des Gesetzes der großen Zahlen beherrscht werden.

Da nun diese Auffassung der Dinge mit der Zeit durch ihre offenbare logische Unhaltbarkeit Bedenken erregte, einigte man sich auf den folgenden vermittelnden Standpunkt: Man unterscheidet zunächst zwischen dem sogenannten makroskopischen und dem mikroskopischen Zustand eines Systems. Unter dem mikroskopischen Zustand versteht man den Inbegriff der Zustände jedes einzelnen atomistischen Bausteins des Systems durch die Angabe sämtlicher mikroskopischer Parameter, d. i. sämtlicher Parameter, die die Zustände aller dieser Bestandteile, einzeln genommen, zahlenmäßig festlegen. Im Gegensatze dazu versteht man unter dem makroskopischen Zustand den Inbegriff einer Reihe von Eigenschaften des Systems, die selbst wieder als Summe sehr vieler mikroskopischer Einzeltatsachen aufgefaßt werden und sieht diese Zustände als bestimmt an durch die Angabe der diese Eigenschaften zahlenmäßig festlegenden Makroparameter. Während nun jedem Mikrozustand eindeutig ein Makrozustand zugeordnet werden kann, gehört umgekehrt zu jedem Makrozustand eine große Anzahl von Mikrozuständen, die sich voneinander nur durch die verschiedene Individualität der Mikrobausteine unterscheiden. Im Mikroskopischen sollen nun die klassischen Gesetze der Physik mit der aus ihnen entspringenden Determiniertheit der künftigen Zustände aus den gegenwärtigen unbeschränkt gelten. Sind aber bloß die Makrozustände gegeben, so ist es infolge des oben Gesagten nicht möglich, daraus auf die Zukunft eindeutig zu schließen, sondern es verbleibt eine gewisse Mannigfaltigkeit von Möglichkeiten, die darin ihren Ausdruck findet, daß die Aussagen, die man unter Zuhilfenahme der Wahrscheinlichkeitsrechnung über die Massenerscheinungen der Makrozustände machen kann, keine Gewißheit, sondern nur eben eine bestimmte „Wahrscheinlichkeit" des Eintreffens oder Nichteintreffens besitzen.

Diese auf den ersten Blick ziemlich einleuchtenden Gedanken treffen aber doch wohl noch nicht den Kern des ganzen Widerspruches, der darin liegt: Wieso kommt es, daß ich auf die molekularen Vorgänge selbst die statistischen Methoden anwenden darf, obzwar ich moralisch der Ansicht bin, daß sie in Wirklichkeit gar nicht zufällig sind, sondern durch ganz bestimmte Gesetze eindeutig determiniert.

Ich glaube nun, daß sich die Frage durch eine verhältnismäßig geringfügige Modifikation eines Gedankens erledigen läßt, der vor kurzem v. Mises anläßlich einer Arbeit über die Ergodenhypothese[1]) bekannt gemacht wurde, die wir am besten gleich an Hand eines einfachen und durchsichtigen Beispieles auseinandersetzen möchten, wobei wir ungezwungen auch zum Begriffe der Wahrscheinlichkeitsnachwirkung kommen werden, um den es sich ja hier hauptsächlich handelt.

Wir knüpfen unsere Betrachtungen an das Beispiel des sogenannten Galtonschen Brettes an, das als Modell zu verschiedenen statistisch physikalischen Betrachtungen verwendet zu werden pflegt. Es besteht bekanntlich aus einem gegen die Horizontale geneigt stehenden Brett, in das eine Reihe von glatten Nägeln etwa in folgender Anordnung eingeschlagen ist:

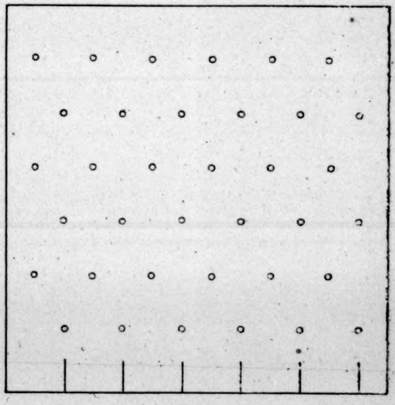


Fig. 1.

Man hat nun eine Anzahl von ebenfalls glatten Kugeln, deren Durchmesser gleich dem Abstand zweier benachbarter Nägel des Brettes ist. Lassen wir nun eine solche Kugel vom oberen Rande des Brettes herabfallen, dann wird sie durch die Zusammenstöße mit den Nägeln gezwungen, während des Herabgleitens eine Zickzackbahn einzuschlagen, über deren Verlauf bei genügend großer Dimensionierung des Brettes so gut wie nichts vorausgesagt werden kann, da offenbar schon ungemein geringfügige Änderungen der Anfangsbedingungen durch die Häu-

1) R. v. Mises, diese Zeitschr. 21, 225, 1920.

fung der Zusammenstöße zu sehr starken Abweichungen der Bahnen voneinander führen müssen. Läßt man nun von einer und derselben Stelle des oberen Brettrandes eine größere Anzahl von Kugeln nacheinander herabfallen, so sammeln sich schließlich in den Kästchen am unteren Rande Kugeln in ganz bestimmtem Häufigkeitsverhältnis an, das durch die Gaußsche Fehlerkurve gegeben ist. Smoluchowski[1]) hat dieses Modell u. a. dazu benützt, um durch wahrscheinlichkeitstheoretische Überlegungen, die an ihm anstellbar sind, die Formel für die Wahrscheinlichkeit bestimmter Verschiebungen bei Brownscher Molekularbewegung u. dgl. abzuleiten.

Obzwar wir nun hier, wo es sich um rein mechanische Fragen handelt, die mit dem Auge zu überblicken sind, noch weniger an der Anwendungsmöglichkeit der Gleichungen der Mechanik und Determiniertheit des Vorganges zweifeln sollten, fordert doch gerade dieses Beispiel zur Anstellung wahrscheinlichkeitstheoretischer Überlegungen heraus, und es erhebt sich die Frage, wie diese beiden Standpunkte miteinander zu vereinbaren sind. Ich glaube nun, daß sich das nach dem Muster der v. Misesschen Überlegungen so durchführen läßt: Damit sich die Kugel zwischen den Nägeln wirklich durchbewegen kann, muß ein gewisser Spielraum vorhanden sein. Denken wir uns nun eine Kugel zwischen zwei Nägeln der obersten Reihe losgelassen, so wird sie auf einen darunter stehenden Nagel fallen und von hier aus entweder nach rechts oder nach links abgelenkt werden, bis sie wieder auf einen Nagel fällt usw. Ob sie nun aber nach rechts oder links fällt, hängt davon ab, von welcher Stelle ich sie habe fallen lassen. Denken wir uns nun das Experiment für eine sehr große Anzahl von Ausgangslagen ausgeführt und jedesmal die Bahn des Kugelmittelpunktes irgendwie aufgezeichnet, so wird man eine Schar von Bahnen erhalten, die wir vorläufig bloß bis hinter den ersten Nagel verfolgen und die etwa so (schematisch, Fig. 2) aussehen werden.

Obzwar nun praktisch infolge der geringen Wahrscheinlichkeit dieses Ereignisses der Fall nie eintreten wird, muß es doch theoretisch als durchaus möglich erscheinen, daß die Kugel so losgelassen wird, daß sich ihr Schwerpunkt im Momente des Auffallens auf den Nagel senkrecht über ihm befindet und ihre Rotationsgeschwindigkeit gleich Null ist. Was geschieht dann? Nehmen wir an, daß der Zusammenstoß völlig elastisch erfolgt, so wird die Kugel wieder

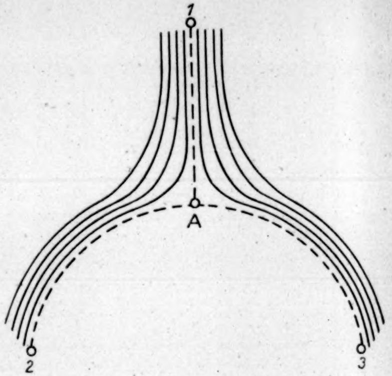


Fig. 2.

zu ihrem Ausgangspunkte zurückkehren, wieder fallen usw. ohne Aufhören. Ist der Stoß unelastisch, dann muß sie nach ihm an derselben Stelle liegen bleiben und verbleibt in dieser Lage für immer im labilen Gleichgewicht. Ist der Stoß nicht völlig elastisch, oder treten auf der Bahn Reibungskräfte auf, dann wird sich ebenfalls dieser Zustand nach einigem gedämpften Auf- und Abpendeln von selbst herstellen. Dies ist die dynamische Seite des Vorganges. Kinematisch hingegen bleiben von hier aus zwei Bewegungsmöglichkeiten in gleicher Weise offen, nämlich von dem Nagel nach rechts oder nach links herabzugleiten, und es wird sich dieser Fall auch dynamisch realisieren, wenn ein, wenn auch noch so kleiner äußerer Anstoß erfolgen sollte. Die beiden so möglichen Bahnen sind in der Fig. 2 ebenfalls (— — ┬ — —) eingezeichnet. In den Raum zwischen ihnen kann offenbar keine mögliche Bahn zu liegen kommen. Hingegen werden sich diese von außen her in dichter Menge an sie als Grenzwerte anschmiegen. Diese Grenzwerte sind aber tatsächlich unerreichbar und gehören also nicht zur Menge hinzu.

v. Mises hat nun die Annahme gemacht, daß diese Bahnen tatsächlich, wenn auch mit verschwindender Wahrscheinlichkeit erreichbar sein sollten, indem er sagt, daß in dem besprochenen Falle die mechanische Differentialgleichung versagt, d. h. keine eindeutige Lösung liefert, sondern statt zu einer unverzweigten Bahn, zu einer Bahn mit einem Verzweigungspunkte in A führt. Das ist nun aber nach dem Obigen nicht richtig; die Gleichungen der Mechanik ergaben nach wie vor eindeutige Resultate, indem sie die Möglichkeit der Bahn 2 als auch der Bahn 3 grundsätzlich ausschließen. Die Bahnen 1—2 und 1—3 sind also als Grenzfälle aufzufassen,

1) M. v. Smoluchowski, diese Zeitschr. **17**, 557, 1916.

denen sich die realen Bahnen zwar beliebig annähern können, die aber prinzipiell unerreichbar sind; wir wollen sie in der Folge als Idealbahnen bezeichnen. Dieselbe Überlegung kann nun natürlich auch an den anderen Nägelpunkten des Brettes angestellt werden.

Machen wir nun eine große Anzahl der oben beschriebenen Versuche, so wird bei jedem einzelnen Versuch der Endpunkt der Bahn am unteren Rande des Brettes durch die Anfangsbedingungen völlig eindeutig bestimmt sein und kennten wir alle mechanischen Bedingungen des Systems, und die genauen Anfangsbedingungen, so könnten wir, wenigstens prinzipiell, die Endlage auch wirklich vorausberechnen. Dies ist nun zwar praktisch unmöglich, doch kommt es auch darauf hier gar nicht an. Wir wollen ja nicht über den Ausfall des Einzelexperimentes, sondern über den aller Experimente als Kollektiv betrachtet eine Aussage machen, d. h. auf die relative Anzahl von Kugeln in den einzelnen Fächern des untersten Stockwerkes unseres Brettes. Die Frage ist nun die: Können wir eine solche Aussage machen, ohne alle diese Bedingungen zu kennen, und welches sind die dazu nötigen Voraussetzungen? Die Frage ist nun bejahend zu beantworten unter Einführung folgender Voraussetzungen, die wir zunächst provisorisch machen, mit dem Vorbehalt, sie später durch bessere zu ersetzen.

1. Es sei die Funktion bekannt, nach der sich die Anfangslagen der sukzessive abgeworfenen Kugeln um den Punkt 1 verteilen, wir nennen sie die Verteilungsfunktion. Sie wird im allgemeinen eine diskontinuierliche Funktion des Ortes sein, geht aber bei unbegrenzter Vermehrung der Versuche in die sie interpolierende stetige Funktion über. 2. Die Verteilungsfunktion bleibt auf jedem einzelnen Zweige der Bahn dieselbe, insbesondere verteilen sich hinter jedem Verzweigungspunkte die realen Bahnen in der gleichen Weise um die Idealbahnen als dies vor dem Verzweigungspunkte in bezug auf die noch unverzweigte Idealbahn der Fall war.

Ich behaupte nun, daß diese Annahmen genügen, um die Verteilung der Endpunkte der realen Kugelbahnen, um die es sich handelt, vorauszubestimmen. Zu diesem Zwecke braucht man bloß die Verteilung der Endpunkte der Idealbahnen über die untere Kante des Brettes aufzusuchen und die Endpunkte der Realbahnen um diese gemäß der gegebenen Verteilungsfunktion zu gruppieren. Der Gedankengang, welchen ich nun aber benütze, um jene Idealverteilung zu finden, ist gerade genau derselbe, der der gewöhnlich angewendeten wahrscheinlichkeitstheoretischen Betrachtung zugrunde liegt. Denn die hier als „Wahrscheinlichkeit" eines oder mehrerer Ereignisse eingeführte Größe ist nichts anderes als jene Zahl, die in unserer Ausdrucksweise angibt, wie vielfältig die Verzweigung der Idealbahnen erfolgt, und alle Rechengesetze, die die Wahrscheinlichkeitsrechnung benützt, sind, wie man sich sehr leicht zurecht legen kann, nichts anderes als Rechengesetze, die Verteilung der Idealbahnen betreffend. Damit wird die Wahrscheinlichkeitsrechnung in ihrer Anwendung auf derartige physikalische Aufgaben ihres mystischen Gewandes entkleidet, das aus den Worten „Zufall", „Wahrscheinlichkeit" u. dgl. gewebt ist, und erscheint als ein exakter Kalkül betreffend die Idealbahnen, der mit Hypothesen nach Art des Gesetzes der großen Zahlen vorderhand noch gar nichts zu tun hat.

Um also nochmals zu präzisieren, worauf es ankommt: die Wahrscheinlichkeitsrechnung ist derjenige Kalkül, der es mir ermöglicht, von dem idealen Ausgangspunkte ausgehend, eine bestimmte Aussage über die Verteilung der Endpunkte der Idealbahnen zu machen, unter Voraussetzung der Kenntnis der Verzweigungsstellen und ihrer Vielfachheit, die hier die Stelle der „Wahrscheinlichkeiten" einnehmen. Ist dies getan, dann ist es vermittels der obigen zwei Voraussetzungen ein leichtes, die wirkliche Verteilung unseres Endkollektivs zu bestimmen.

Soweit ist also das Problem erledigt, man kommt in Übereinstimmung mit der gewohnten Anschauung zu ganz determinierten Resultaten. Nun ist aber diese Anleitung zur Lösung unserer Aufgabe praktisch illusorisch, da es tatsächlich gar nicht möglich ist, die benötigte Anfangsverteilungsfunktion genau anzugeben, infolge unserer Unkenntnis der genauen Anfangsbedingungen, unter denen die Kugeln losgelassen werden. Hier muß nun notwendigerweise eine Hypothese die Brücke ausfüllen, und zwar eine solche, die mir sagt, welches ist die Gestalt der Verteilungsfunktion, wenn ich von den Anfangslagen weiter gar nichts weiß, als daß ich mich bemühe, möglichst in der Umgebung des Punktes 1 abzukommen und es außerdem in der Hand habe, beliebig viele Versuche anzustellen. Gewöhnlich pflegt man zu sagen, daß die Gaußsche Fehlerfunktion diese Aufgabe löse, im Grenzfalle unbeschränkt zunehmender Anzahl von Einzelversuchen. Es kommt hier gar nicht auf die Frage der Berechtigung dieser Behauptung an, wichtig ist uns hier nur, daß auf jeden Fall, wenn es ein solches Gesetz gibt, dies sicherlich nur für den Grenzfall unendlich zunehmender Versuchszahl exakt sein und daher bei jeder endlichen Versuchszahl nur eine mehr oder weniger gute

Annäherung darstellen kann. Daher kommt es nun, daß dem nach unserer Anweisung errechneten Endresultat nur annähernde Richtigkeit zukommt, und daß wir bloß werden erwarten dürfen, sozusagen von sehr weit betrachtet unsere Rechnungen bestätigt zu sehen, aber überlagert von gewissen Schwankungen, die erst dem nähertretenden Beobachter sichtbar werden. Somit sind wir hiermit auf den schon früher skizzierten Standpunkt angelangt, daß die scheinbare Nichtdeterminiertheit ihren Grund — physikalisch gesprochen — in unserer mangelhaften Kenntnis des Mikrozustandes hat, der zu dem gegebenen Makrozustand gehört, wobei wir uns aber jetzt klar geworden sind, daß der zur theoretischen Behandlung eingeschlagene Weg der Statistik nichts der physikalischen Anschauung Fremdes und kein ihre Determiniertheit ignorierendes Element hineinbringt und ohne in irgendeinem Falle von einem Versagen der klassischen Ansätze sprechen zu müssen.

Im übrigen kommt es so sehr auf die genaue Kenntnis der Gestalt der Verteilungsfunktion nicht an und es ist leicht, sich klar zu machen, daß in den meisten der zu betrachtenden Fälle die Kenntnis der Funktion sich erübrigt. Läßt man nämlich die Anzahl der Verzweigungspunkte immer mehr und mehr zunehmen, was man in unserem Beispiel des Galtonschen Brettes etwa durch Vergrößerung der ganzen Anordnung nach unten und nach den Seiten erreichen kann, so sieht man, daß die relative Besetzung der Endstrecke mit idealen Endpunkten immer dichter wird, so daß im Grenzfalle unbeschränkter Zunahme der Verzweigungspunkte die Gestalt des realen Endkollektivs von der jeweiligen Verteilungsfunktion gar nicht mehr abhängen wird, wie aus der Theorie der Interpolation bekannt, vorausgesetzt, daß die Verteilungsfunktion eine sogenannte „anständige" Funktion ist. Man hat es nun zwar in der Praxis niemals mit diesem Grenzfall selbst zu tun, kann sich aber hier sicherlich mit einer genügend guten Annäherung zufrieden geben, da man ohnehin infolge der ungenauen Kenntnis des Ausgangszustandes nur ein beschränkt genaues Resultat erwarten kann.

Damit wäre nun die Schwierigkeit der Bedingung (1) für die Lösung unseres Problems aus der Welt geschafft. Viel heikler gestaltet sich die Erledigung von (2). Man kann zunächst überhaupt zweifeln, ob es möglich ist, eine Ausgangsverteilungsfunktion nach (1) so zu bestimmen, daß die Bedingung (2) für jeden Verzweigungspunkt erfüllt ist. Man kann sich sehr leicht Fälle konstruieren, wo das sicher nicht zutrifft. In unserem Beispiel gehören hierher unter anderem alle die Fälle, bei denen die Verteilung um die Idealbahn 1—A nicht symmetrisch ist. Es scheint mir aber keineswegs sicher beweisbar, daß eine solche Funktion immer existieren müsse, welche die Bedingungen (1) und (2) kompatibel macht. Und wenn es auch eine solche geben sollte, so ist damit noch immer nicht gesagt, daß es jene ist, die in dem wirklich ausgeführten Experimente vorliegt. Hier liegt in der Tat der schwache Punkt unserer Beweisführung und es scheint zunächst, als ob damit unsere bisherige Schlußfolgerung hinfällig würde.

So schlimm liegt nun aber die Sache glücklicherweise nicht. Ist nämlich die Bedingung (2) nicht erfüllt, so wird es doch immer möglich sein, eine Angabe darüber zu machen, in welcher Weise in einem jeden Verzweigungspunkt die gegebene Verteilungsfunktion abgeändert wird. Das Gesetz, nach dem diese Änderung vor sich geht, ist jedenfalls von den physikalischen Bedingungen des Systems abhängig, die ja auch die Verzweigungspunkte selbst bestimmen. Es muß also jedenfalls prinzipiell möglich sein, diese Änderungen der Verteilungsfunktion formelmäßig festzulegen, oder mit anderen Worten: wenn die Verteilung der Realbahnen um die idealen auf einem Stück der Bahnkurve bis zu einem Verzweigungspunkt gegeben ist, aus den physikalischen Bedingungen die Verteilung um die Zweige der Idealbahn hinter dem Verzweigungspunkt zu bestimmen. Im Speziellen kann natürlich diese neue Verteilung mit der vorangehenden identisch sein, wir kommen damit zu dem bereits erledigten Fall zurück, der also in der jetzigen Formulierung der Bedingung (2) mit enthalten ist, die wir so aussprechen können: Gegeben sei die Wirkung, die eine jede Verzweigungsstelle auf die Verteilungsfunktion ausübt.

Um die Sache klarer zu machen, kehren wir wieder zu unserem Beispiel des Galtonschen Brettes zurück. Nehmen wir an, daß die Verteilungsfunktion am Anfange der Bahn bei 1 eine symmetrische Gestalt rechts und links von 1 hat, dann müßte nach unserer ersten Formulierung gefordert werden, daß auch an jedem Verzweigungspunkte, d. h. nach Passieren einer Kugel an einem der Nägel, ebenso häufig die Kugel nach rechts wie nach links herabgleitet, oder in der bis jetzt üblichen Bezeichnungsweise ausgedrückt, die Wahrscheinlichkeit des Herabgleitens der Kugel von irgendeinem Nagel ist unabhängig von der Vorgeschichte, d. h. von der bis dahin durchlaufenen Bahn der Kugel. Diese Voraussetzung muß nun aber absolut nicht erfüllt sein, man könnte sich sehr wohl den Fall etwa so denken, daß die Ableitwahrscheinlichkeit davon abhängig ist, ob die

Kugel von rechts oder von links kommend auf den Nagel gefallen war, das letztere scheint sogar noch plausibler. Diese Nachwirkung der Vorgeschichte eines Systems auf die Wahrscheinlichkeit seines Verhaltens wurde von Smoluchowski unter der Bezeichnung „Wahrscheinlichkeitsnachwirkung" zum ersten Male praktisch bei der theoretischen Behandlung der Dichteschwankungen in einer kolloiden Lösung verwendet[1]).

Es kann nun zwar sehr wohl geschehen, daß auch bei Berücksichtigung einer solchen „Wahrscheinlichkeitsnachwirkung" das nach genügend langer Zeit sich herstellende Endkollektiv nicht anders ausfällt, als hätte man diese Nachwirkung gar nicht berücksichtigt; das ist aber durchaus nicht notwendig. Macht man beispielsweise am Galtonschen Brett als Modell der Brownschen Bewegung die Rechnung für das mittlere Verschiebungsquadrat mit Berücksichtigung einer Wahrscheinlichkeitsnachwirkung, was man in diesem Falle als sogenannte Persistenz der Bewegungsrichtung bezeichnen kann, so kommt man zu einer, von der Einsteinschen abweichenden Formel, wie ich vor kurzem theoretisch zeigen und auch an einem geeigneten Material experimentell verifizieren konnte[2]). Man hat der Verwendung des Begriffes der Wahrscheinlichkeitsnachwirkung bei statistischen Fragen mit Recht vorgeworfen, daß sie ein der Statistik fremdes Element in Verwendung bringt, indem schon das Wort „Wirkung" an die Verknüpfung von Ursache und Wirkung, also an Kausalität erinnert und sich damit zu dem Zufallsbegriff der Statistik in Opposition stellt. Anderseits wurde die Notwendigkeit der Einführung des Begriffes gedeutet als ein Fiasko der physikalischen Statistik, indem es eben doch notwendig sei, auch hier den Ursachbegriff durch eine Hintertür wieder einzuführen. Mir scheint nun, daß nach der hier entwickelten Anschauungsweise diesem Einwand die Spitze genommen ist, da es hier grundsätzlich vermieden wird, mit dem „Zufall" überhaupt zu operieren. Es bleibt daher an dem Begriff „Wahrscheinlichkeitswirkung" nichts Anstößiges mehr als sein Name, der sich aber wohl durch einen der Sache mehr entsprechenden wird ersetzen lassen. Es dürfte genügen, statt „Wahrscheinlichkeitsnachwirkung" bloß „Nachwirkung" zu sagen. Von unserem Standpunkte erscheint also das Rechnen mit der Nachwirkung als eine dem Thema völlig adäquate Verbesserung der älteren Methodik.

Auf welche Weise man nun allerdings in jedem konkreten Falle die Nachwirkung aus den Bedingungen des Systems zu ermitteln hat, dafür läßt sich eine allgemeine Regel nicht aufstellen, und ist auch wohl sicher in vielen Fällen schwierig. Häufig jedoch, wie z. B. in dem vorhin erwähnten Beispiel der Brownschen Bewegung mit Persistenz der Bewegungsrichtung oder auch in dem Smoluchowskischen der Dichteschwankungen wird man mit relativ einfachen Überlegungen auskommen. Mitunter kann es wohl auch vorkommen, daß man auf diesem Wege überhaupt nicht weiterkommt, weil über die physikalischen Bedingungen des Systems zu wenig bekannt ist. Hier kann man jedoch mit Vorteil den umgekehrten Weg gehen, daß man nämlich durch Einführung einer unbekannten Nachwirkungsfunktion zunächst allgemein das Problem der Verteilung des Endkollektivs zu lösen sucht und dann durch Vergleich mit der Erfahrung daraus diese unbekannte Funktion ermittelt. Damit ist dann wieder die Möglichkeit geboten, neue Aufschlüsse über den Mechanismus der Erscheinung zu erhalten. So war es mir z. B. auf diesem Wege möglich, in dem betrachteten Falle der Brownschen Bewegung, angewendet auf die unregelmäßige Bewegung lebender Infusorien durch zunächst unbestimmten Ansatz der Nachwirkung durch Vergleich mit dem Experiment ganz bestimmte Aussagen in bezug auf den Mechanismus des Vorganges zu machen. Ebenso in einem anderen Falle, betreffend Dichteschwankungen von Fußgängern auf einer Stelle einer Straße, konnte ich die Nachwirkung aus den beobachteten Schwankungen experimentell bestimmen[1]), um erst im Nachhinein, veranlaßt durch eine Bemerkung Ornsteins, diese Größe mit anderen, direkt meßbaren in Verbindung zu setzen[2]), was zu sehr guter Übereinstimmung führte.

Es scheint mir also, daß das Operieren mit der Nachwirkung nicht nur ein vorübergehendes und provisorisches Auskunftsmittel der theoretischen Physik ist, sondern daß es sich um einen für die Statistik zumindest ebenso wichtigen Begriff handelt, wie den der „Wahrscheinlichkeit eines eintretenden Ereignisses".

Um schließlich nochmals zusammenzufassen, was in dem hier Vorgebrachten als neu bezeichnet werden kann: Die sogenannte physikalische Statistik wird von der Verwendung des Zufallsbegriffes befreit und grundsätzlich auf den der Kausalität und Determiniertheit der physikalischen Vorgänge gestellt. Die dennoch beobachtbaren Schwankungen der makroskopischen Parameter werden der Vieldeutigkeit der

1) M. v. Smoluchowski, Wien. Ber. **123** (2a), 2389, 1914; **124** (2a), 354, 1915.
2) R. Fürth, Zeitschr. f. Physik **2**, 244, 1920.

1) R. Fürth, diese Zeitschr. **19**, 421, 1918.
2) R. Fürth, diese Zeitschr. **20**, 21, 1919.

Zuordnung der mikroskopischen zu den makroskopischen Zuständen zugeschrieben. Zur praktischen Behandlung des Problems ist die Kenntnis gewisser Verteilungs- und Nachwirkungsfunktionen notwendig, die sich aus den jeweiligen physikalischen Bedingungen des Systems ergeben.

Diskussion.

Konstantinowsky: Ich möchte den Herrn Vortragenden fragen, wie sich die Resultate, welche Przibram an der Brownschen Bewegung erhalten hat, mit seinen Ausführungen vereinigen?

Fürth: Die Versuche von Przibram zeigen die erwähnte Abweichung von der Einsteinschen Formel nicht, weil bei ihnen eine zu kleine Statistik am Einzelindividuum zugrunde liegt. Macht man viele Beobachtungen am Einzelteilchen, dann ergibt sich, daß der funktionelle Zusammenhang zwischen dem mittleren Verschiebungsquadrat $\overline{x^2}$ und der Zeit t nicht, wie nach der Einsteinschen Formel, durch eine gerade Linie dargestellt wird, sondern durch eine nach oben konkave, die durch den Koordinatenursprung hindurchgeht.

H. Rausch von Traubenberg (Göttingen), Über eine Methode zur direkten Bestimmung der Reichweite von α-Strahlen in festen Körpern[1]).

Um die Reichweite von α-Strahlen direkt in festen Körpern zu bestimmen, habe ich eine Methode verwendet, bei der der absorbierende Körper von keilförmiger Gestalt zwischen Strahlungsquelle und Sidotschirm gebracht wird. Die α-Strahlen des RaC durchdringen dabei, entsprechend ihrer Reichweite, den Keil nur bis zu einer kritischen Dicke und bringen den unmittelbar auf dem Keil aufliegenden Sidotschirm in einer ganz bestimmten Länge zum Aufleuchten. Die Stelle, bis zu welcher der Keil durchlässig war, wurde markiert und seine Dicke nachträglich mit einem Zeißschen Dickenmesser gemessen. Die β-Strahlen wurden mit Hilfe eines kräftigen Magnetfeldes abgelenkt. Zu diesem Zweck passierte die vom radioaktiven Präparat ausgehende Strahlung den Luftschlitz eines Magneten von ca. 5 mm Länge. Zu der kritischen Keildicke K mußte somit eine kleine Luftkorrektion l addiert werden, um die Reichweite $R = K + l$ zu erhalten. In der Tabelle befinden sich die beobachteten Reichweiten in Spalte 7.

1) Ein Teil der Arbeit ist in der Zeitschrift für Physik, **2**, S. 268, 1920 ausführlich publiziert.

Zunächst wurden die Metalle: *Li, Mg, Al, Ca, Fe, Ni, Cu, Ag, Cd, Sn, Pt, Au, Tl, Pb*, von mir untersucht und die erhaltenen Reichweiten (nach dem Vorgang von Bragg) als Funktion von Atomgewicht A_s und Dichte d_s dargestellt. Als Normalsubstanz wurde nicht Luft, sondern Sauerstoff verwendet, unter Benutzung der von Taylor[2]) ermittelten Reichweite in diesem Gase. Die Reichweite R_s in einem beliebigen Element stellt sich dabei dar

$$R_s = \frac{\sqrt{A_s}}{d_s} \cdot \frac{d_N}{\sqrt{A_N}} \cdot R_N, \tag{I}$$

wobei sich der Index „N" auf Sauerstoff bezieht. Wie man aus der Tabelle durch Vergleich von Spalte 7 und 8 ersieht, zeigen die nach (I) berechneten Werte besonders bei den höheren Atomgewichten systematische Abweichungen von den beobachteten Werten, während *H, He* und *Li* gänzlich herausfallen. Die Reichweiten in *H* und *He* wurden ebenfalls der Taylorschen Arbeit entnommen. Die Abweichungen bei den höheren Atomgewichten verschwinden, wenn man statt des Atomgewichts die Stellenzahl Z im periodischen System einsetzt und die Reichweiten nach Formel II berechnet.

$$R_s = \frac{\sqrt{Z_s}}{d_s} \cdot \frac{d_N}{\sqrt{Z_n}} R_N. \tag{II}$$

Die Abweichungen für *H, He* und *Li* bleiben allerdings auch hier bestehen. Ich habe weiter eine Formel aufgestellt, welche von Wasserstoff als Normalsubstanz ausgeht und die Reichweiten bis Blei gut darstellt:

$$R_s = \frac{\sqrt[2]{A_s}}{d_s} \cdot \frac{d_N}{\sqrt{A_N}} \cdot \sqrt[3]{\frac{Z_s}{A_s}} \cdot R_N, \tag{III}$$

der Index „N" bezieht sich hier auf Wasserstoff.

Für Wasserstoff ist $\sqrt[3]{\frac{Z}{A}} = 1$; für die Elemente mit höherem Atomgewicht wird dieser Faktor ungefähr $= \sqrt[3]{1/2}$; die Abweichungen der Stellenzahl vom halben Atomgewicht kommen in der Formel offenbar richtig zur Geltung, da Beobachtung und Berechnung von *O* ab sehr gut übereinstimmen. *He* und *Li*, bei denen sich zu klein berechnete Reichweiten ergeben, werden in die Formel III mit einbegriffen, wenn man bei diesen Elementen den Faktor $\sqrt[3]{\frac{Z}{A}}$, ebenso wie beim Wasserstoff $= 1$ setzt.

2) Taylor, Phil. Mag. (6) **26**, 402. 1913.

Element	Z	A	d	K	l	R beob. $= K + l$	R ber. Formel I	R ber. Formel II	R ber. Formel III	Bemerkungen	Beobachter
Wasserstoff .	1	1,008	$8{,}49 \cdot 10^{-5}$ 15°, 760	—	—	30,93 cm	24,9 cm	35,2 cm	(30,93 cm)	—	Taylor
Helium . .	2	4,00	$17{,}0 \cdot 10^{-5}$	—	—	32,5 cm	24,9 cm	24,7 cm	24,5 cm	—	"
Lithium . .	3	6,94	0,532	116,4 μ / 121,2 μ	10,2 μ	129,1 μ	105 μ	96,8 μ	98,0 μ	Kahlbaum / Merk	Tr.
Sauerstoff .	8	16,00	$1{,}35 \cdot 10^{-3}$	—	—	6,26 cm	(6,26 cm)	(6,26 cm)	6,14 cm	—	Taylor
Magnesium .	12	24,32	1,75	53,2	4,6	57,8 μ	59,2 μ	59,1 μ	58,0 μ	pur	Tr.
Aluminium .	13	27,1	2,70	37,5	3,1	40,6	40,6 μ	30,8	39,4	"	"
Calcium . .	20	40,07	1,54	72,0	6,8	78,8	86,9	86,9	85,5	99 Proz.	"
Eisen . . .	26	55,84	7,78	17,2	1,5	18,7	20,3	19,6	19,4	pur	"
Nickel . .	28	58,68	8,65	17,0	1,4	18,4	18,7	18,3	18,2	"	"
Kupfer . .	29	63,57	8,90	16,9	1,4	18,3	18,9	18,1	18,0	"	"
Zink . . .	30	65,37	7,16	21,0	1,8	22,8	22,9	22,9	22,8	"	"
Silber . . .	47	107,9	10,5	17,7	1,5	10,2	20,9	19,5	19,6	"	"
Cadmium .	48	112,4	8,65	22,3	1,9	24,2	25,8	24,0	24,1	"	"
Zinn . . .	50	118,7	7,24	27,1	2,3	29,4	31,7	20,2	29,4	"	"
Platin . . .	78	195,2	21,4	11,8	1,0	12,8	13,8	12,3	12,6	"	"
Gold . . .	79	197,2	19,3	12,9	1,1	14,0	15,3	13,7	14,0	"	"
Thallium . .	81	204,0	11,9	21,5	1,8	23,3	25,4	22,6	23,1	Merk	"
Blei . . .	82	207,2	11,4	22,3	1,8	24,1	26,6	23,7	24,3	pur	"

Nach allen drei Formeln erhalten wir somit ein Versagen ihrer Gültigkeit bei den Anfangselementen des periodischen Systems. Es ist von Interesse, festzustellen, von welchem Element (vor Sauerstoff) an die Gültigkeit der Reichweite-Formeln beginnt, da man, wenn einmal die Erscheinungen, die beim Durchgang von α-Strahlen durch Materie auftreten, theoretisch schärfer erfaßt sind, aus den beobachteten Abweichungen vielleicht — Schlüsse auf die Konstitution der Atome bzw. Atomkerne ziehen kann.

Leider war es mir bis jetzt nicht möglich, an reinen Elementen zwischen *Li* und *O* entscheidende Resultate zu erhalten. Herr Dr. Oesterheld war so freundlich, mir chemisch reines Beryllium metallicum fusum zur Verfügung zu stellen, aber trotz der gütigen Unterstützung von Herrn Dr. Ehringhaus gelang es nicht, einen brauchbaren Keil aus dem außerordentlich harten und spröden Material zu erhalten. Hingegen gelang die Herstellung eines Keiles aus *Ag-Be*-Legierung von 14 Gewichtsproz. *Be*, die ich ebenfalls Herrn Dr. Oesterheld verdanke. Das *Be* scheidet sich bei dieser Legierung offenbar als hochprozentiger Mischkristall aus der reinen Silberschmelze aus, und zwar in so kompakten Stücken, daß die α-Strahlen bei dem verhältnismäßig dünnen Keil nur den *Be-Ag*-Mischkristall durchdringen[1]). Nun ist es durchaus möglich aus der resultierenden Reichweite in einer Verbindung oder in einem Mischkristall auf die Reichweite in den zusammensetzenden Komponenten zu schließen (Bragg). Vorversuche an SiO_2, sowie an *Ag-Cu* und *Pt-Ni* Mischkristallen ergaben leidlich gute Übereinstimmung zwischen der beobachteten und der nach (IV) berechneten Reichweite.

$$R_s = \frac{p_1\sqrt{Z_1}+p_2\sqrt{Z_2}+\cdots+p_n\sqrt{Z_n}}{d_s}\cdot\frac{d_N}{\sqrt{Z_n}}R_N, \qquad \text{(IV)}$$

hierin bedeuten $p_1 \cdots p_n$ die relativen Atomzahlen, d_s die mittlere Dichte der Verbindung.

Berechnet man für den *Be-Ag*-Mischkristall unter der Annahme, daß er 92,6 Atomprozent *Be* enthält, die Reichweite, so ergibt sich diese zu 23,5 μ, die Beobachtung ergab 31,1 μ.

Nimmt man hingegen an, daß *Be* die gleiche Abweichung wie *Li* von dem nach Formel II berechneten Wert zeigt, so hätten wir in IV nicht $p_1\sqrt{Z_1}$, sondern $p_1 \times 1{,}34\sqrt{Z_1}$ zu setzen und würden dann für $R_s = 29{,}5\ \mu$ erhalten, einen Wert, der an den beobachteten 31,1 μ befriedigend nahe herankommt. Es wird durch dieses Resultat nahegelegt, daß auch *Be* ähnliche Abweichungen wie *Li* zeigt. Es wäre jetzt noch das Verhalten von *B*, *C* und *N* festzustellen.

Zur Untersuchung der durch den Stoß der primären α-Strahlen freigemachten sekundären α-Strahlen scheint mir die Keilmethode geeignet; ich habe bei vielen Metallen jenseits der kritischen Keildicke, also jenseits der Reichweite der primären Strahlung „*H*"-Szintillationen festgestellt und bei *Li* außer „*H*"-Strahlen größere lichtschwache, sehr verwaschene Szintillationen beobachtet. Die näheren Entstehungsbedingungen dieser sekundären Szintillationen sollen in einer Fortsetzung meiner Arbeit festgestellt werden, in der Hoffnung, dadurch vielleicht weitere Bei-

1) G. Oesterheld, Zeitschr. f. anorg. und allg. Chemie, 87, 1—40, 1916.

träge zu der von Rutherford entdeckten Atomzerspaltung liefern zu können.

Diskussion.

Kalähne: Wie verhalten sich die unmittelbar auf Sauerstoff folgenden Elemente, speziell Fluor? Beginnt die Unstetigkeit in dem Gesetz der Durchlässigkeit an der Stelle des periodischen Systems, wo außer dem innersten Elektronenring ein zweiter sich ausbildet?

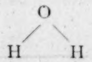
Traubenberg: Ich beabsichtige, noch mehr Elemente zwischen Sauerstoff und Wasserstoff zu untersuchen.

Paneth: Darf ich den Herrn Vortragenden fragen, wie stark sein RaC-Präparat war und ob seine Ausbeute an den vermuteten H-Strahlen etwa mit der von Rutherford gefundenen übereinstimmt?

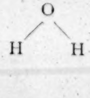
Traubenberg: Das Präparat war wesentlich schwächer wie bei Rutherford, ergab aber durch wesentlich geringeren Abstand zwischen Strahlungsquelle und absorbierendem Schirm eine relativ größere Ausbeute an H-Strahlen.

D. Vorländer (Halle a. S.), Ableitung der molekularen Gestalt aus dem kristallinisch-flüssigen Zustand.

Durch Vergleich der kristallinisch-flüssigen Eigenschaften zahlreicher Arylidenamine wurde gemeinsam mit F. H. Weber (Diss. Halle 1914) nachgewiesen, daß Sauerstoff und Schwefel im zweiwertigen Zustande ebenso wie Kohlenstoff und dreiwertiger Stickstoff die Valenzen winkelförmig gerichtet haben. Für Wasser und Schwefelwasserstoff ergibt sich daraus die winkelförmige Gestalt, z. B.



Schätzungsweise kann man ableiten, daß der Winkel am Sauerstoff und am Schwefel annähernd ebenso groß oder spitzer ist, als am Kohlenstofftetraeder (109°), während er beim Stickstoff etwas stumpfer zu sein scheint. Sucht man nach Gründen für diesen Winkel, so könnte man sagen: die Bahnen der Wasserstoffatome werden gestört und abgelenkt durch ein Wesen — man mag es Valenz, Elektron oder Quante nennen —, das neben den Wasserstoffatomen am Sauerstoff bzw. Schwefel (oder Stickstoff im Ammoniak) sitzt und einen gewissen Raum für seine Bewegungen beansprucht:



es macht sich bei chemischen Reaktionen bemerkbar, wenn Sauerstoff und Schwefel mehr als zweiwertig (Stickstoff mehr als dreiwertig) auftreten.

Diskussion.

Rubens: Ich möchte hierauf erwidern, daß wir, Herr Hettner und ich, nicht von einem gleichseitigen, sondern von einem gleichschenkeligen Dreieck gesprochen und die Dreiecksform deshalb für notwendig gehalten haben, um das elektrische Moment des Moleküls zu erklären.

Lehmann: Aus meinen Untersuchungen folgt, daß die flüssigen Kristalle zwar im allgemeinen sehr stark von der Raumgitterstruktur abweichende Struktur haben, daß sich aber stetige Übergänge zu dieser feststellen lassen, so daß sich nicht erkennen läßt, wo die Grenze ist; zumal auch fast alle wirklich beobachteten festen Kristalle Abweichungen zeigen (z. B. Sphärokristalle), somit nicht als „Kristalle" bezeichnet werden könnten, wenn man ungestörte Raumgitterstruktur als Charakteristikum solcher betrachtet. Versuche mit Röntgenstrahlen können nur Erfolg haben, wenn sie an „erzwungen homogenen" Schichten ausgeführt sind, die annähernd Raumgitterstruktur haben. Meine Untersuchungen über die Form der Moleküle beziehen sich nicht auf die chemischeu Moleküle, sondern auf die davon verschiedenen Kristallmoleküle.

Rinne: Man muß unterscheiden zwischen den „Festkristalien", die keinen dreidimensional periodischen Feinbau besitzen (den „flüssigen Kristallen" Lehmanns) und weichen Kristallen, wie z. B. Eisen hoher Temperatur. Daß im Reiche der wirklichen Kristalle viele Gradabstufungen des mechanischen Zusammenhanges vorkommen, ist eine Sache für sich. Solche weichen Kristalle sind eben wirkliche Kristalle, auch wenn sie Baustörungen zeigen. Es spricht aber keine Erfahrung dafür, daß die „flüssigen Kristalle" dreidimensional periodischen, also Raumgitterbau, besitzen. Es handelt sich bei ihnen um Einzelmolekeln, die zueinander orientiert sind, etwa in Radialstellung oder Parallelstellung der molekularen Hauptbaurichtung.

Debye: Die Unsymmetrie von Wasser und Schwefelwasserstoff scheint auch physikalisch begründet durch die nachgewiesene Existenz ihres ausgesprochenen Dipolcharakters.

Nernst: Ich möchte nur ganz kurz darauf hinweisen, daß die soeben von Herrn Debye und vorher von Herrn Vorländer betonte Konstitution des H_2O-Moleküls mit Kossels „Valenztheorie" (Eliminierung der Valenzrichtungen) unvereinbar ist, wie auch schon in Halle

auf der Bunsengesellschaft diskutiert wurde. Wir brauchen auch hier Valenzrichtungen.

Kossel: Der ausschlaggebende Punkt sind hier die Dimensionen. Ich habe allerdings angenommen, daß es für die Übersicht über die elektrostatischen Verhältnisse wichtiger ist, das Wasser durch lineares *KOH* wiederzugeben, als etwa durch ein gleichseitiges Dreieck, wie es die Herren Rubens und Hettner gelegentlich vorgeschlagen haben. Die bei Herrn Debye ausgeführten Messungen haben nun in der Tat gezeigt, daß der Hebelarm des elektrischen Moments im Wasser nur von der Größe 10^{-9} cm ist, während der Atomradius bekanntlich von der Größe 10^{-8} cm ist. Wir haben also ein Dreieck, das bei 10^{-8} cm Grundseite nur 10^{-9} cm Höhe hat. Dadurch bestätigt sich, daß es richtiger war, ein lineares Gebilde als etwa ein gleichseitiges Dreieck zur Annäherung zu benützen. Daß wir keine ganz strenge gerade Linie, sondern einen schwachen Knick anzunehmen haben, ändert nichts an meinen früheren Überlegungen, sondern ist als Schritt zur Verfeinerung zu begrüßen.

Nernst: Die Differenz zwischen Schmelzpunkt und Klärungspunkt der anisotropen Flüssigkeit hängt natürlich auch vom Schmelzpunkt, also von den Eigenschaften des Raumgitters ab; sie ist also kein genaues Maß der Stabilität des anisotropen flüssigen Zustandes, aber wir haben kein besseres Maß und es ist ja erfreulich, dem Vortrage des Herrn Vorländer zu entnehmen, wie gut sich die Erfahrungen jetzt einordnen lassen.

Hückel: Auf Veranlassung von Herrn Prof. Debye habe ich mit Substanzen, die Herr Prof. Vorländer so freundlich war mir zur Verfügung zu stellen, Röntgeninterferenzaufnahmen nach der Methode Debye-Scherrer gemacht, und zwar bisher mit *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol. Dabei ergaben sich für den festen kristallinischen Zustand die zu erwartenden scharfen Kristallinterferenzen: dagegen erhielt ich für den flüssig-kristallinischen Zustand ebenso wie für den flüssig-isotropen Zustand nur den unscharfen für Flüssigkeiten charakteristischen Interferenzring. Demnach haben diese flüssig-kristallinischen Substanzen keine Raumgitterstruktur.

Rinne: Die Darlegungen Vorländers bestätigen die Auffassung, daß der Grundzug des Wesens der „flüssigen Kristalle" in der durch ihre Molekelgestalt begünstigten Möglichkeit einer Parallelstellung einer Hauptstrukturrichtung der Molekeln besteht. Diese Möglichkeit wird durch „Winkelform" verringert. Würde es sich bei der Bildung flüssiger Kristalle um einen Kristallisationsakt handeln, so wäre nicht einzusehen, wie dies durch Winkelform erschwert werden könnte. Ausgeprägte „Winkelform" der H_2O-Struktur ist nach Braggschen Untersuchungen am ZnO, bei dem tetraederartige Anordnung der Atome vorliegen soll, für H_2O als Eis übrigens nicht unwahrscheinlich.

Otto Hahn (Berlin), Protactinium, seine Lebensdauer und sein Gehalt in Uranmineralien. (Nach gemeinsam mit Lise Meitner ausgeführten Versuchen.)

In unserer ersten Mitteilung über das Protactinium, die Muttersubstanz des Actiniums, haben wir bereits eine vorläufige Bestimmung der Lebensdauer dieses neuen Elementes angegeben. Aus dem Durchdringungsbereich seiner α-Strahlen berechneten wir eine Halbwertszeit zwischen den Grenzen von 1200 und 180000 Jahren. Eine genaue Kenntnis dieser Größe ist aber von Wichtigkeit; denn von der Beständigkeit des Protactiniums hängt es ab, ob man dieses Element in nennenswerten Gewichtsmengen wird herstellen können oder nicht. Bei dem geringen Prozentsatz, mit dem sich die Actiniumreihe aus der Uranreihe abzweigt, ist die zu erwartende Menge ohnehin recht gering.

Später haben wir dann darauf hingewiesen, daß man auf einem anderen als dem oben erwähnten Wege zu einer genaueren Schätzung der Lebensdauer des Protactiniums kommen kann, und zwar durch die Bestimmung der in ursprünglich protactiniumfreien Uransalzen allmählich gebildeten Protactiniummenge. Je kürzer die Lebensdauer des Protactiniums, desto schneller bildet sich die Gleichgewichtsmenge aus dem Uran nach. Da man die Gleichgewichtsaktivität leicht berechnen kann, so läßt sich aus dem Verhältnis der nach einer bestimmten Zeit tatsächlich gebildeten Aktivität zu dieser Gleichgewichtsaktivität die Lebensdauer direkt ermitteln. Voraussetzung dabei ist einerseits, daß man die sehr geringen Protactiniummengen, um die es sich dabei handelt, aus den Uransalzen auch sicher abscheiden kann; man fände sonst zu wenig Protactinium und damit eine zu hohe Lebensdauer. Andererseits muß das Protactinium tatsächlich nachgebildet worden und nicht schon zum Teil in dem Uransalz von dessen Herstellung her enthalten gewesen sein, weil man sonst zuviel Protactinium fände und damit eine zu niedrige Lebensdauer.

Durch Zugabe dosierter Protactiniummengen zu vorher protactiniumfreien Uransalzen und deren nachträgliche Wiederabscheidung wurde bewiesen, daß die Abscheidung tatsächlich gelingt. Durch Untersuchung neuer reiner Uransalze auf Prot-

actinium wurde gezeigt, daß bei der Herstellung der reinen Salze Protactinium nicht mitgeschleppt wird. In drei alten Uransalzen wurden dann die Abtrennungen durchgeführt und folgende Halbwertszeiten gefunden:

Aus 141 g Urannitrat, mindestens 20 Jahre alt, 12800 Jahre,
Aus 86 g Urannitrat, mindestens 52 Jahre alt, 11800 Jahre,
Aus 33 g Natriumuranat + 21 g Uranacetat } ca. 60 Jahre alt, 12300 Jahre.

Diese Zahlen stimmen genauer überein, als man aus den Versuchsfehlern, die wohl bis zu 20 Proz. betragen, erwarten konnte. Im Mittel ergibt sich somit eine Halbwertszeit für das Protactinium von rund 12000 Jahren.

Wie gering die Aktivität an Protactinium ist, die aus den genannten Uransalzen abgeschieden wurde, möge die Tatsache erläutern, daß bei der jetzt gefundenen Lebensdauer des Protactiniums dessen α-Aktivität nach 12000 Jahren erst $^3/_4$ Proz. der α-Aktivität des betreffenden Uransalzes ausmacht.

Aus der Halbwertszeit des Protactiniums und dem Abzweigungsverhältnis Actinium zu Uran läßt sich nun ohne weiteres die Gewichtsmenge bestimmen, in der dies neue Element in Uranmineralien vorkommt. Die Halbwertszeit des Urans ist $5 \cdot 10^9$ Jahre, die des Protactiniums $12 \cdot 10^3$ Jahre; im Gleichgewicht verhalten sich die Gewichtsmengen wie diese Halbwertszeiten. Nach Versuchen von Hahn und Meitner entsteht nun aber die Actiniumreihe zu nur 3 Proz. aus der Uranreihe. Die Gleichgewichtsmenge Protactinium zu Uran ist also

$$\frac{0{,}03 \cdot 12 \cdot 10^3}{5 \cdot 10^9} = 7{,}2 \cdot 10^8.$$

Eine Tonne Uran eines beliebigen Minerals enthält $7{,}2 \cdot 10^{-8}$ Tonnen = 72 mg Protactinium; die entsprechende Menge für Radium ist 330 mg.

Bei der technischen Radiumherstellung bleibt, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, die größere Menge des Protactiniums in den wertlosen „Rückrückständen". Im kleinen Maßstabe läßt es sich hieraus ohne besondere Schwierigkeit mit den Erdsäuren zusammen abscheiden.

Versuche in größerem Maßstabe sind im Gange. Ob die weitere Anreicherung und die Abtrennung von den Erdsäuren glatt durchführbar ist, steht noch nicht fest. Immerhin darf die Erwartung ausgesprochen werden, daß man das neue radioaktive Element im Laufe der Zeit auch als neues chemisches Element wird herstellen können.

I. Traube (Charlottenburg), Über den Bau der Atome und Moleküle. Ältere und neuere Theorien.

In den Jahren 1892—1910 wurde eine Anzahl von Arbeiten über den Bau der Atome und Moleküle von mir[1]) veröffentlicht, welche bisher von der neuen Theorie der Atome und Moleküle nicht berücksichtigt wurden.

Ausgehend von Betrachtungen, wie Hermann Kopp, fand ich, daß das Molekularvolumen m/d nicht, wie Kopp annahm, gleich war einer Summe von Atomräumen ΣV_a, sondern daß die Gleichung lautete $m/d = \Sigma V_a + \Phi$, in welcher Φ eine Größe war, welche von mir als Covolumen bezeichnet wurde und deren Bedeutung sich ergab, als die Zustandsgleichung von van der Waals von mir zunächst auf den homogenen flüssigen Zustand angewandt wurde.

Φ war nichts anderes als die Größe $v-b$ und es wurden nun zunächst von mir für zahlreiche Flüssigkeiten die Größen $v-b$ und b berechnet und daneben als dritte Volumengröße die Lorenz-Lorentzkonstante $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$ in Betracht gezogen.

Diese Größe, welche von mir Kernvolumen genannt wurde, stellt nach Clausius-Mossotti-Exner annähernd das von Masse erfüllte Volumen dar. Nach van der Waals ist die Größe b für Flüssigkeiten etwa 3 bis 3,5 mal so groß wie jenes Massevolumen und in der Tat konnte von mir festgestellt werden, daß die Lorenz-Lorentzkonstante im Mittel der 3,5. Teil der Größe b von van der Waals war. Die beiderseitigen Theorien führten daher zu demselben Ergebnis (vgl. l. c.).

Da indessen die Lorenz-Lorentzkonstante von der Größenordnung 10^{-8} ist, während das Rutherford-Bohrsche Kernvolumen von der Größenordnung 10^{-12} ist, so haben beide Größen nichts miteinander zu tun und wir müssen annehmen, daß in der Größe $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$ derjenige Teil der inneren Elektronenräume mit enthalten ist, welcher beim Zusammenstoß eines Atoms mit anderen Atomen für diese undurchdringlich ist.

Volumen und Valenz[2]).

Es ergab sich nun zunächst zwischen Molekularrefraktion und Valenzzahl der verschiedenartigsten flüssigen Verbindungen eine bemerkens-

1) Siehe u. a. Raum der Atome, Ahrens Samml. Chem. und Techn. Vortr. Bd. IV, 1899, Stuttgart, Ann. d. Phys. (4) **8**, 267, 1902; Boltzmann, Festschr., 1904; ferner (4) **22**, 519, 1907; Phil. Mag. Sept. 1905; Verh. d. D. Phys. Ges. **7**, 199, 1905; **10**, 880, 1908; **11**, 231, 1909.

2) Traube, Ann. d. Phys. (4) **22**, 519, 1907 u. Ber. d. D. Chem. Ges. **40**, 130 u. 723, 1907.

werte Beziehung: der Quotient aus der Molekularrefraktion und der Summe der chemischen Valenzen erwies sich als annähernd konstant.

Die folgende Tabelle bildet einen kleinen Auszug umfassender, bereits früher veröffentlichter Tabellen. M_α ist die Molekularrefraktion für die Wasserstofflinie, N die Zahl der chemischen Valenzen. Es wurden gesetzt H und $F = 1$, $O = 2$, N und P 3 bzw. 5, $B = 3$, C und $Si = 4$, $Cl = 7$.

		M_α	ΣN	$M_\alpha / \Sigma N$
n-Pentan	C_5H_{12}	25,32	32	0,791
Oktan	C_8H_{18}	38,95	50	0,779
Äthylalkohol	C_2H_6O	12,71	16	0,794
Glyzerin	$C_3H_8O_3$	20,41	26	0,785
Paraldehyd	$C_6H_{12}O_3$	32,40	42	0,772
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	22,05	28	0,787
Önanthsäure	$C_7H_{14}O_2$	35,85	46	0,780
i-Amylvalerat	$C_{10}H_{20}O_2$	49,72	64	0,777
Propylamin	C_3H_9N	19,31	24	0,804
Acetonitril	C_2H_3N	11,05	14	0,790
Piperidin	$C_5H_{11}N$	26,52	34	0,780
Propylnitrit	$C_3H_7NO_2$	22,10	28	0,789
Äthylchloracetat	$C_4H_7ClO_2$	26,77	34	0,788
Propylchlorid	C_3H_7Cl	20,75	26	0,798
Äthylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	20,92	26	0,805
Triäthylphosphit	$P(C_2H_5O)_3$	38,12	48	0,794
Triisoamylborat	$B(OC_5H_{11})_3$	79,50	102	0,783
Tetraäthylsilikat	$Si(OC_2H_5)_4$	51,71	64	0,806
Hexapropyldisilikat	$Si_2O(OC_3H_7)_6$	107,02	136	0,787
Methylfluoracetat	$C_3H_5FO_2$	17,83	22	0,810

Es wurde gefolgert: bei den kohlenstoffhaltigen Verbindungen, bestehend aus H, O, N, C, F, Cl, P, B und Si stehen die Atomrefraktionen in einfachen multiplen Verhältnissen. Dieselben verhalten sich wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 7.

Es handelt sich hier um ein Annäherungsgesetz. Gewisse konstitutive Einflüsse sind zweifellos vorhanden; so ein geringer Einfluß der Ringbildung, ein größerer Einfluß der doppelten und dreifachen Kohlenstoffbindung sowie der Molekularassoziation (vgl. Ann. d. Phys. l. c.). Wieweit die Beziehung für einfache Verbindungen und Elemente gilt, zeigt die Tabelle ebenda S. 526. Für Elemente mit größerem Atomgewicht muß man größere Valenzwerte einsetzen, falls man obige Beziehungen aufrecht erhalten will, so für $Br = 10$, $J = 17$, $S = 10$, $Se = 14$ und ebenso für Metalle beisp. in organischen Verbindungen für $Zn = 10$, Hg und Sn = etwa 16, für Pb, Sb, Fe und Ni = 20 bis 22.

Wenn man indessen an die Untersuchungen Lenards u. a. über die optischen Spektren der Metalle denkt, an die Feststellungen über die Kanalstrahlen, vor allem aber auch an die hohen Valenzen, welche etliche Metalle in bestimmten Legierungen zeigen, so scheint es mir kaum zweifelhaft, daß die einfachen Vorstellungen über die Valenzgrößen, wie dieselben sich aus Kossels Arbeiten ergeben, hier nicht statthaft sind. Es wäre also immerhin möglich, daß auch für Elemente mit höherem Atomgewicht obige Beziehung zwischen Molekularrefraktion und Valenzzahl eine annähernde Gültigkeit hat.

Ganz analoge Beziehungen wie für die Molekularrefraktion gelten nun aber auch für die Größe b sowie das Gesamtvolumen v bei übereinstimmenden Temperaturen. Beide Größen sind ja bei übereinstimmenden Temperaturen und auch annähernd bei den normalen Siedepunkten einander proportional.

Hier genüge die folgende kleine Tabelle (vgl. l. c.).

v ist das Molekularvolumen beim normalen Siedepunkt. Die Valenz wurde gesetzt für $H = 1$, $O = 2$, in stark assoziierten Verbindungen = 4, N und $P = 3$ bzw. 5, $As = 3$, $S = 6$, $Cl = 7$, sowie C, Si und $Ti = 4$.

		v	ΣN	$v/3{,}75$
Oktylen	C_8H_{16}	177,2	48	47,2
n-Heptan	C_7H_{16}	162,6	44	43,4
Dipropargyl	C_6H_6	110,3	30	29,4
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	106,2	28	28,3
Oktylalkohol	$C_8H_{18}O$	190,3	52	50,7
Diisopropyläther	$C_6H_{14}O$	150,9	40	40,2
Diäthylamin	$C_4H_{11}N$	109,0	30	29,1
Cyanäthyl	C_2H_5CN	78,35	20	20,9
Äthylsulfid	$C_4H_{10}S$	121,0	32	32,3
Äthylsulfhydrat	C_2H_6S	77,6	20	20,7
Phosphorchlorür	PCl_3	93,4	24	24,9
Phosphorsulfochlorid	$PSCl_3$	116,1	32	31,0
Kohlenoxyd	CO	22,2	6	5,9
Kohlensäure	CO_2	33,0	8	8,9
Wasserstoffsuperoxyd	H_2O_2	23,4	6	6,1
Ammoniak	NH_3	26,9	6	7,2
Arsenchlorür	$AsCl_3$	94,4	24	25,2
Kohlenstoffchlorid	CCl_4	103,7	32	27,6
Siliciumchlorid	$SiCl_4$	120,8	32	32,2
Titanchlorid	$TiCl_4$	124,5	32	33,2

Es ist somit annähernd für den normalen Siedepunkt $v = 3{,}75\ \Sigma N$; für den absoluten Nullpunkt gilt annähernd die Gleichung $v = 2{,}52\ \Sigma N$. Selbst für recht einfach zusammengesetzte Stoffe gilt angenähert diese Beziehung. Der Einfluß der mehrfachen Bindungen beim Kohlenstoffatom ist hier gering, dagegen groß derjenige der Ringbildung. Beispielsweise für jeden Benzol-, Hexamethylen- oder Pyridinring muß man, sofern man die Beziehung aufrecht erhalten will, 4 bis 5 Valenzelektronen von der ΣN abziehen. Für Schwefel ist hier die Valenz = 6 einzusetzen, für $Br = 7$, aber für J etwa = 9, für Metalle wie Zinn und Germanium kommen auch hier höhere Werte in Betracht. Wohl nur ein Zufall ist es, daß bei den normalen Siedepunkten das Covolumen

$v - b = \Sigma N$ ist. Es ist bemerkenswert, daß die Abweichungen von den Gleichungen $M_\alpha \Sigma N$ und $v/\Sigma N =$ const. meist in reziprokem Verhältnisse stehen[1]).

Vom Standpunkte des Rutherford-Bohrschen Atommodells würden die hier skizzierten Beziehungen zwischen Valenzzahl und Atomräumen besagen, daß die Zahl der Valenzelektronen (die ich nicht unzweckmäßig als Valonen bezeichnete) in erster Annäherung den Raum der Atome bestimmt. Der Raum der Atome ist hiernach in zahlreichen Verbindungen angenähert der Zahl der Valenzelektronen proportional; so ist der Raum eines Chloratoms 7mal, derjenige eines Schwefelatoms 6mal und derjenige eines Kohlenstoffatoms 4mal so groß als derjenige eines Wasserstoffatoms. Der Raum, welcher somit auf 1 Valenzelektron von H, O, N, C usw. entfällt, ist annähernd gleich groß. Es handelt sich aber hier nur um ein Annäherungsgesetz, denn beispielsweise beim Ringschlusse müssen wir annehmen, daß die Atome wie elastische Bälle unter Verkleinerung der Elektronenräume zusammengepreßt werden. Wie ich indessen früher bemerkte, könnte man versuchen, die gaskinetische Betrachtungsweise und van der Waals Zustandsgleichung auf das Innere der Atome zu übertragen, indem man Valonendruck und Valonenraum aufeinander bezieht. Der Satz von Avogadro würde dann im allgemeinen gültig sein, da der Valonendruck meist der gleiche ist.

Bemerkenswert ist es, daß ein wenig später als ich Pope und Barlow[2]), ohne von mir beeinflußt zu sein, proportionale Beziehungen zwischen Volumen und Valenz der Atome für den kristallisierten Zustand ableiteten. Pope und Barlow (und ebenso Th. W. Richards siehe w. u.) vernachlässigten allerdings das Covolumen, während ich der Ansicht bin, daß diese Größe auch bei der neueren Theorie — vermutlich selbst für die Kristalle — nicht vernachlässigt werden darf.

Walden[3]) hat alsdann, meine Betrachtungsweise ausdehnend, festgestellt, daß sowohl die molekulare Kohäsion Ma^2 (a^2 die Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt) wie die absoluten Siedetemperaturen T und die molekularen Verdampfungswärmen M insbesondere kohlenstoffhaltiger Verbindungen usw. der Valenzsumme ΣN proportional sind.

1) Vgl. darüber meine Ausführungen Ann. d. Phys. (4) **22**, 531 ff., 1907.

2) Pope und Barlow, Journ. Chem. Soc. **89**, 1679, 1906. Eine Anzahl Arbeiten eines Schülers von Pope, Gervais le Bas, welche in verschiedenen Bänden der Phil. Mag. veröffentlicht wurden (vgl. die Referate im Chem. Zentralbl.), enthalten gegenüber meinen Ergebnissen nichts Neues. Der Autor erwähnt meinen Namen nur an versteckter Stelle.

3) Walden, Zeitschr. d. Phys. Chem. **65**, 280, 1909, siehe auch **66**, 411, 1909.

Das Valenzelektron und die Summe der Atomgewichtswurzeln.

W. H. Bragg und Kleeman[1]) haben gezeigt, daß der Geschwindigkeitsverlust der α-Strahlen beim Durchgang durch Metalle[2]) sowie andererseits durch Gase und Dämpfe proportional der Quadratwurzel der Atomgewichte bzw. der Summe der Quadratwurzeln der Atomgewichte der das Gas zusammensetzenden Elemente $\Sigma\sqrt{A}$ ist. Ferner stellte Bragg an einem kleineren Zahlenmaterial fest, daß jener Geschwindigkeitsverlust auch dem Molekularvolumen der betreffenden Gase und Dämpfe bei deren Siedepunkten proportional ist.

Von mir wurde alsdann gezeigt[3]) daß in der Tat in roher Annäherung eine Proportionalität zwischen Volumen und der $\Sigma\sqrt{A}$ für zahlreiche Verbindungen besteht, ganz besonders aber eine einfache Beziehung zwischen der Summe der Valenzelektronen ΣN und der $\Sigma\sqrt{A}$, wie fol-

		$\Sigma\sqrt{A}$	ΣN	$\frac{\Sigma N}{\Sigma\sqrt{A}}$
Hexapropylsilikat	$Si_2O(OC_3H_7)_6$	143,1	136	0,95
Triisoamylborat . .	$B(OC_5H_{11})_3$	100,4	102	1,02
Traubens. Diamylester.	$C_{14}H_{26}O_6$	98,6	94	0,96
ν-Äthylenpiperidin	$C_{12}H_{24}N_2$	73,1	78	1,07
Diisoamylcyanamid	$C_{11}H_{22}N_2$	67,7	72	1,06
Triäthylphosphat .	$PO(C_2H_5O)_3$	57,4	52	0,91
Nitrooctan	$C_8H_{17}NO_2$	56,5	58	1,03
Octan	C_8H_{18}	45,8	50	1,09
Dichlorpropions. Äthyl	$C_5H_8Cl_2O_2$	45,25	46	1,02
Benzoylchlorid . .	C_7H_5OCl	39,2	42	1,07
i-Amylalkohol .	$C_5H_{12}O$	33,3	34	1,02
Titanchlorid . . .	$TiCl_4$	30,8	32	1,04
Fluorbenzol	C_6H_5F	30,1	30	1,00
Propyljodid	C_3H_7F	28,5	28	0,99
Phosphorchlorür .	PCl_3	23,4	24	1,02
Phosphoroxychlorid	$POCl_3$	27,4	28	1,02
Schwefelchlorür .	S_2Cl_2	23,2	26	1,12
Schwefelkohlenstoff	CS_2	14,8	16	1,08
Äthylbromid . . .	C_2H_5Br	20,9	22	1,10
Brom	Br_2	17,9	18	1,00
Methylalkohol . .	CH_4O	11,5	12	1,04
Wasserstoffsuperoxyd	H_2O_2	10,0	10	1,00
Ammoniak	NH_3	6,7	6	0,90
Wasser	H_2O	6,0	6	1,00
Helium	He	2,0	2	1,00
Wasserstoff	H_2	2,0	2	1,00

1) Bragg, Trans. Roy. Soc. South Australia **30**, 1906 u. Phil. Mag. S. 620, 1906; Bragg u. Kleeman, Phil. Mag. Sept. 1905.

2) Vgl. auch Rausch v. Traubenberg, Zeitschr. f. Physik 6. Juni 1920.

3) Traube, diese Zeitschr. **10**, 667, 1909.

gende nur auszugsweise wiedergegebene Tabelle zeigen möge.

Die Valenzen wurden gesetzt: H und $F = 1$, $O = 2$ und in stark assoziierten Verbindungen $= 4$, N und $P = 3$ bzw. 5, $B = 3$; C, Si und $Ti = 4$, $S = 6$, $Cl = 7$, Br und J wurde $= 9$ angenommen. Vgl. w. o. diese Mitteilung.

Die Zahl der Valenzelektronen ist somit gleich der Summe der Quadratwurzeln der Atomgewichte, während bekanntlich die Zahl der Gesamtelektronen im neutralen Molekül gleich der halben Summe der Atomgewichte ist.

Man erkennt demnach, daß auch die Valenzelektronenzahl zu den Atommassen in Beziehung steht, wie man dies allerdings auf Grund der bekannten Beziehungen der Dublets in den optischen Spektren der Alkalimetalle zu den Atomgewichtquadraten bereits annehmen konnte.

Aus Braggs Arbeit und meinen Feststellungen ergibt sich ferner, daß der Geschwindigkeitsverlust der α-Strahlen beim Durchgang durch Gase der Valenzelektronenzahl der das Gas zusammensetzenden Atome proportional ist. Ob und wieweit die Beziehungen für Metalle gelten, ist einstweilen nicht abzusehen, da die Valenzelektronenzahlen der Metallatome zu wenig bekannt sind. Sicherlich sind Kossels Annahmen nach dieser Richtung bedenklich; so hat beispielsweise das Cäsium aus chemischen wie aus spektralanalytischen Gründen eine größere Valenzelektronenzahl wie etwa das Kalium. Vgl. auch w. o.

Hingewiesen sei an dieser Stelle auf die weiteren interessanten Beziehungen, welche Kleeman[1]) in bezug auf die $\Sigma\sqrt{A}$ abgeleitet hat.

Nach Martens[2]) würden wir anzunehmen haben, daß die Periode der Eigenschwingung etlichster Elementaratome der Wurzel aus dem Atomgewicht entspricht. Indessen hier ist eine weitere Klärung erforderlich.

Über Gasonen und Fluidonen. In Arbeiten von mir[3]) und meinen Schülern Teichner[4]) und Hein[5]) über den kritischen Zustand wurde die Ansicht ausgesprochen, daß die kritische Temperatur als die Temperatur aufzufassen wäre, bei welcher zwei Phasen, eine Lösung von Gasonen in Fluidonen sowie von Fluidonen in Gasonen in jedem Verhältnis miteinander mischbar werden. Das Gason ist das gasförmige b von van der Waals, das Fluidon das flüssige b, und es wurde von mir unter anderem gezeigt, daß beim Übergang der Flüssigkeit in den Gaszustand im allgemeinen eine erhebliche Vergrößerung der Größe b statthat. Hiermit wurde unter anderem von mir in Zusammenhang gebracht, daß im allgemeinen die Größe $\frac{a}{v}$ von van der Waals nicht die Verdampfungswärme, sondern etwa zweimal so groß ist[1]). Nur für das einatomige Quecksilber war die Verdampfungswärme der Theorie entsprechend $\frac{a}{v}$.

Sehr beachtenswert ist es nun, daß nach v. Jüptners Berechnungen[2]) für die Edelgase $b_{gas} = b_{fl}$ ist; es würde dies im Sinne der neuen Theorie heißen, daß an der Volumvergrößerung nur die äußeren Valenzelektronen jenseits von Kossels Achterringen teilnehmen. Die Valenzelektronen würden in weitere Ellipsen überspringen.

1) Vgl. u. a. Kleeman, Phil. Mag. Jahrgänge 1909 u. 1910.
2) Vgl. darüber auch über Batschinkys Annahme meine Ausführungen diese Zeitschr. **10**, 667, 1909.
3) Traube, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1219, 1913; siehe auch Ann. d. Phys. (4) **8**, 267, 1902.
4) Teichner, Ann. d. Phys. (4) **13**, 595, 1904.
5) Hein, Zeitschr. f. Phys. Chem. **86**, 385, 1914.

Die Kontraktion der Moleküle und Ionen und die Größe der Wasserstoffionen.

Nach Kossels Annahmen hängt die Festigkeit, mit welcher Ionen aneinander haften, außer von der Größe der elektrischen Ladung noch von den Volumina der Ionen ab. Ein kleines Ion bestimmter elektrischer Ladung läßt andere Ionen näher an den Schwerpunkt seiner positiven Ladung heran, als es ein größeres bei gleicher elektrischer Ladung vermag. Das Volumen der Ionen bestimmt somit nach Kossel bei gleicher Valenzelektronenzahl die Größe der Affinitäten.

Diese Annahme Kossels ist nur insofern zu modifizieren, als in zahlreichen Fällen gerade umgekehrt die Größe der Affinitäten maßgebend ist für die Größe des Volumens der Atome. Das, was Kossel die Ursache nennt, ist vielfach die Wirkung.

Von mir wurde, ebenso wie später von Th. W. Richards[3]) gezeigt, daß die Affinitäten sich zunächst in entsprechende Kontraktionen umsetzen, deren Größen ein Maß der Affinitäten sind. Dieser mechanischen Wirkung der Affinität entsprechen alsdann die thermischen und in besonderen Fällen auch die elektrischen Wirkungen.

Nicht richtig sind aber insbesondere Kossels Annahmen in bezug auf die Größe des Wasserstoffions. Jedenfalls ist dasselbe in wäßriger Lösung von der Größenordnung

1) Siehe Traube, Ann. d. Phys. (4) **8**, l. c. S. 300.
2) v. Jüptner, Zeitschr. f. Phys. Chem. **63**, 618, 1908 und **64**, 709, 1908.
3) Vgl. meine Ausführungen darüber, Verh. d. D. Phys. Ges. **7**, 199, 1905.

10^{-8} und nicht 10^{-12}. Das *H*-Ion ist in Wasser sehr angenähert gleich groß dem *Li*-, *Na*-, *Ag*-Ion sowie den einwertigen Ionen von *Hg*, *Cu* und *Au*.

Folgende Tabelle mag hier aus älteren Arbeiten von mir[1]) übernommen werden.

Salzsäure (nach Kohlrausch)		Chlornatrium (nach Schütz)	
Molare Konzentr.	Mol. Lösungsvol. bei 17,1°	Gewichtsprozente	Mol. Lösungsvol. bei 18°
0,005	17,9	0,3	17,8
0,01	17,8	0,5	17,7
0,02	17,7	1	17,8
0,05	17,8	2	17,5
0,1	17,9	3	17,7
0,2	18,1	5	18,0
0,5	18,3	10	18,9
1	18,6	15	19,7
2	19,1	20	20,4
3	19,3	25	21,1
5	19,7	—	—
10	20,5	—	—

Die molekularen Lösungsvolumina in 10proz. wäßriger Lösung von *NaCl*, *HCl* und *LiCl* sind bei 15°, 18,9, 18,8 bzw. 19,2; von etwa 3proz. wäßrigen Lösungen von $AgClO_3$, $NaClO_3$, $HClO_3$ und $HgClO_3$ 35,9, 36,2, 35,8 und 36,1 usw. Aus Überführungsversuchen weiß man, daß das Lithiumion die größte Anzahl Wasserteilchen mit sich reißt. Dann folgt das schwerere Natriumion und dann erst das Wasserstoffion. Diesen Überführungen entsprechen die Affinitäten zu Wasser. Wäre die Reihenfolge der überführten H_2O-Mengen für $Na > Li > H$, so könnte man allenfalls annehmen, die Gleichheit der Ionenvolumina sei nur scheinbar und auf die verschieden große Wasserkontraktion zurückzuführen, aber die Reihenfolge ist $Li > Na > H$ und manches andere, beispielsweise die Isomorphie etlicher *Li*-, *Na*- und *Ag*-Verbindungen, spricht für die Gleichheit der Ionenvolumina. Auch ergeben sich aus den erwähnten Arbeiten noch etliche Belege, daß verwandte Ionen gleiche Volumina haben. (Beispielsweise $KNO_3 = KVO_3$; $KClO_3 = KMnO_4$; $Cl = Br = J = CN$ in den halogenierten Fettsäuren usw.).

Wenn somit das Wasserstoffatom durch Abgabe seines Elektrons in den Ionenzustand übergeht, so erfolgt wenigstens in Wasser nicht die Volumenänderung von $10^{-8}:10^{-12}$. Der positive Kern tritt nicht unmittelbar an andere Atome oder Moleküle heran, wie dies Kossel in seinen schematischen Molekülzeichnungen darstellt.

Während Säuren und ihre Natriumsalze, beispielsweise *HCl* und *NaCl*, bei gleicher Ionisation annähernd gleiche molekulare Lösungsvolumina haben, hat eine nicht ionisierte Säure, wie die Essigsäure, in verdünnter wäßriger Lösung ein um 13,5 ccm pro Mol. größeres molekulares Lösungsvolumen als die Natriumacetatlösung. Diese Kontraktion entspricht der Wasserkontraktion bei der Bildung eines Grammions. Für Milchsäure, Metaborsäure, Crotonsäure, Buttersäure, Cyanessigsäure, Jodpropionsäure und deren Natriumsalze sind die entsprechenden Kontraktionen gleich 13,6; 12,7; 14,4; 14,0; 12,7; 15,0 usw., also annähernd gleich groß[1]); ebenso folgt aus einem Vergleich der Volumina von *K*-, *Na*-, *Li*-, *Ag*-Salzen usw. in ungelöstem Zustande und im Zustande verdünnter wäßriger Lösung, daß die verschiedensten einwertigen Ionen bei der Lösung in Wasser die gleiche Kontraktion hervorbringen[2]), eine Feststellung, die in Parallele gesetzt wurde zu dem elektrolytischen Gesetz von Faraday.

Kohäsion, Affinität und elektrische Kräfte.

Der Versuch, die Zustandsgleichung von van der Waals auf den festen Zustand[3]) zu übertragen, führte zu Ergebnissen zunächst qualitativer Art, die immerhin beachtenswert waren. Die so berechneten Binnendrucke der festen Elemente, insbesondere der Metalle, gehen parallel den Härten, Elastizitätsmoduln, den Reibungs- und Kompressionskoeffizienten. In bezug auf die Kompression ergab sich in allerdings nur roher Annäherung eine von van der Waals abgeleitete quantitative Beziehung zum Binnendruck. Nach meinen Ergebnissen beim *Hg* und Berechnungen für *Zn* und *Cd* ist das $\int \frac{a}{v^2} dv =$ der Verdampfungswärme der Metalle. Über die Beziehung des Binnendrucks der Metalle zu den von Richards berechneten Größen $3C\frac{dt}{dv}$ (C = spezifische Wärme, dv/dt die Änderung des Volumens mit der Temperatur), vgl. l. c.

Vom Standpunkte der neueren Theorie in-

1) Traube, Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 1892 und **8**, 12, 1895; vgl. auch Lieb. Ann. **290**, 43.

1) Vgl. Traube, Lieb. Ann. l. c. S. 87.

2) Vgl. Traube, Zeitschr. f. anorg. Chem. **8**, 63ff., 1895.

3) Traube, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 231, 1909 u. Zeitschr. f. anorg. Chem. **34**, 413, 1903.

teressieren uns aber besonders gewisse Ausführungen einer Arbeit von mir: Über Kohäsion und elektrische Kräfte[1]).

In der folgenden Tabelle sind die Metalle geordnet entsprechend der elektrischen Potentialreihe. a ist die Konstante von van der Waals, v das Atomvolumen, also a/v die auf die Einheit der Fläche bezogene Oberflächenspannung.

Elektr. Spannungsreihe	$\frac{a}{v^{2/3}}$ in 10^{10} Ergs.
Natrium	125
Zink	208
Cadmium	224
Blei	246
Zinn	282
Eisen	327
Kupfer	324
Silber	352
Gold	395
Palladium	443
Platin	612
Rhodium	675

Die Voltapotentiale der Metalle sind somit parallel deren Oberflächenspannungen (vgl. auch meine weiteren Ausführungen in der genannten Arbeit.)

Es wurde von mir in den verschiedensten Arbeiten darauf hingewiesen, daß Oberflächenspannungsdifferenzen in derselben Weise wie die Affinitäten sowohl der homöopolaren Metalle wie der homöopolaren kohlenstoffhaltigen Verbindungen auf Elektronenwirkungen zurückzuführen sind.

In bezug auf die kohlenstoffhaltigen Verbindungen sei auf die von mir festgestellten Beziehungen von van der Waals Größe a und den Volumengrößen b und v bei gleicher Temperatur verwiesen[2]).

Die Kohäsionsgröße a, also die Anziehung gleichartiger Molekeln wächst mit der Größe des Eigenvolumens der Molekeln. Die Größen a/v und besser noch a/b sind angenähert konstant. a/v ist die Verdampfungswärme bei gleicher Temperatur. Bestätigt wurden diese von mir gefundenen Beziehungen durch Kleeman[3]). In Anbetracht der Beziehungen der Volumengrößen und Valenzsummen gelangen wir auch hier zu nahen Beziehungen von Affinität und Kohäsion. Dieselben lassen sich auch ableiten aus den oben erwähnten Feststellungen von Walden, nach welchen die molekulare Kohäsion Ma^2 und ebenso die Verdampfungswärme beim

1) Traube, Ber. d. D. chem. Ges. **42**, 1594, 1909.
2) Traube, Zeitschr. f. phys. Chem. **68**, 289, 1909.
3) Kleeman, l. c.

Siedepunkte für zahlreiche Flüssigkeiten den Valenzsummen proportional ist.

In einer neueren Arbeit über Balloelektrizität, Molekularkräfte und elektrische Kräfte[1]) wies ich im Anschluß an Arbeiten von Lenard und Christiansen auf die Parallelität der elektrischen Potentiale der Zerstäubungselektrizität und der Oberflächenaktivität wäßriger Lösungen kohlenstoffhaltiger Verbindungen hin. Die Zerstäubungspotentiale wachsen mit der Oberflächenaktivität der gelösten Stoffe. Endlich sei hingewiesen auf eine Arbeit von mir über den Haftdruck[2]), in welcher ich zeigte, daß die Anziehung eines in Wasser löslichen Alkalisalzes um so größer ist, je größer der Binnendruck des Salzes als solches ist; also wiederum ergeben sich hier Beziehungen von Affinität und Kohäsionsgrößen.

Die schönen Arbeiten von Born und Landé sind daher keineswegs die ersten auf diesem Gebiete.

Vor allem aber ergibt sich aus meinen früheren Arbeiten, daß die Zustandsgleichung von van der Waals trotz ihrer unvollkommenen Gültigkeit auch in bezug auf die neuere Atom- und Molekulartheorie von hervorragender Bedeutung ist, worauf ja auch in einer seiner neuesten Arbeiten Debye hingewiesen hat[3]).

1) Traube, Ann. d. Phys. (4) **62**, 165, 1920.
2) Traube, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 893ff., 1908.
3) Vgl. meine Betrachtungen über das periodische System d. Elemente (beisp. Jahrb. d. Radioakt. l. c. S. 179 u. 180, sowie Verh. d. D. Phys. Ges. **7**, 210, 1905). Meine Ansichten über die Unvollkommenheiten des Systems deckten sich im wesentlichen mit den neueren Ansichten, wenn ich darauf hinwies, daß die Beziehungen der verschiedensten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente und Verbindungen wie Valenz, Schmelzpunkt, Siedepunkt usw. zu den Atomräumen in viel unmittelbarerer Beziehung stehen als zu den Atomgewichten, und daß die Zahlenbeziehungen zwischen den Atomräumen der Elemente noch einfachere sind als zwischen den Atomgewichten.

Franz Skaupy (Berlin), Elektrizitätsleitung und Konstitution flüssiger Metalle und Legierungen.

§ 1. Ich darf Sie heute in kurz zusammenfassender Weise mit den Anschauungen bekannt machen, die ich im Laufe der letzten Jahre über die Elektrizitätsleitung in flüssigen Metallen und Metallegierungen sowie über deren Konstitution entwickelt habe[1]).

Man bemüht sich seit langem, die metallische

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **58**, S. 560 [l. c. I]; Verh. d. D. Phys. Ges. 1916, S. 252 [l. c. II]; Verh. d. D. Phys. Ges. 1916, S. 302 [l. c. III].

Leitung in ähnlicher Weise zu verstehen, wie die Leitung wässeriger Salzlösungen, d. h. durch Annahme elektrisch geladener in dem Metalle frei beweglicher Teilchen. Die bisherigen Berechnungen bezogen sich fast durchweg auf feste Metalle und Legierungen. Im Gegensatz dazu habe ich von vornherein nur flüssige Metalle und insbesondere Metallegierungen meiner Betrachtung zugrunde gelegt. Die freie Beweglichkeit der Teilchen, sowie die Homogenität der metallischen Flüssigkeit, die sich auch bei Legierungen nach den bekannten Methoden der Molekulargewichtsbestimmung gelöster Körper leicht feststellen läßt, lassen dieselben für einen Vergleich mit den Elektrolytlösungen weit geeigneter erscheinen als das feste Metall.

Den Ausgangspunkt meiner Betrachtungen bildet die langbekannte Tatsache, daß flüssiges Quecksilber durch Auflösen auch kleiner Mengen verschiedener Metalle, wie Blei, Zink, Kadmium u. a., eine Vergrößerung seiner Leitfähigkeit erfährt. Dies ist sehr auffällig, wenn man berücksichtigt, daß homogene feste Metalllösungen, d. h. Mischkristalle, stets eine weit geringere Leitfähigkeit zeigen als das Grundmetall, dem man ein zweites Metall in geringer Menge beigemischt hat. Dieser Unterschied braucht durchaus nicht in dem Sinne gedeutet zu werden, als ob zwischen flüssigen und festen Legierungen ein Wesensunterschied bezüglich der Leitfähigkeit bestünde. Dies erhellt schon aus der Tatsache, daß es auch verdünnte flüssige Amalgame gibt, welche wesentlich schlechter leiten als reines Quecksilber, vor allem die Amalgame der Alkalimetalle. Bei diesen letzteren wurde überdies festgestellt, daß sie eine beträchtlich größere innere Reibung, bestimmt nach den üblichen Methoden, aufweisen, als reines Quecksilber, während die innere Reibung derjenigen Amalgame, welche eine Leitfähigkeitserhöhung zeigen, gegenüber reinem Quecksilber nur eine geringe Erhöhung aufweist. Nichts liegt daher näher, als für die Leitfähigkeitsverminderung bei Alkalimetallamalgamen die hohe innere Reibung verantwortlich zu machen und sie in Parallele zu stellen mit den metallischen Mischkristallen, aus deren geringer Leitfähigkeit man nach einer bekannten Annahme von Schenck auf eine hohe innere Reibung schließt.

§ 2. Die Durchführung einer Analogie zwischen flüssigen Metallen und Elektrolytlösungen führt zu einer Reihe von Folgerungen:

1. Die elektrische Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels sowohl wie der verdünnten Lösung muß sich als Funktion der Elektronenkonzentration und der nach den üblichen Methoden bestimmten inneren Reibung der Flüssigkeit darstellen lassen.
2. Es müssen verdünnte Metallösungen eine höhere Elektronenkonzentration aufweisen als das Lösungsmittel, falls, wie zu erwarten, der aufgelöste Stoff unter Abspaltung von Elektronen dissoziiert.
3. Zwischen dem Lösungmittel und dem gelösten Stoff müssen chemische Gleichgewichtsbeziehungen bestehen, da beide ein gemeinsames Ion, nämlich das negative Elektron besitzen.
4. Auch die Veränderung der Elektronenkonzentration des reinen Lösungsmittels mit Temperatur und Druck muß durch chemische Gleichgewichtsbeziehungen gegeben sein.
5. Es müssen bei Durchgang des elektrischen Stroms durch flüssige Metallegierungen Konzentrationsänderungen nachweisbar sein.

Inwieweit diese Folgerungen nach dem heute bekannten experimentellen Material erfüllt sind, soll im folgenden gezeigt werden.

§ 3. Der erste Satz besagt genauer, daß die Leitfähigkeit L der metallischen Flüssigkeit der Elektronenkonzentration ε direkt, der inneren Reibung η umgekehrt proportional ist, was wir in der Form schreiben wollen:

$$\varepsilon = \text{const} \cdot L\eta.$$

Wenn man diese Gleichung logarithmiert und differenziert, dann die daraus entstehende durch die Konzentration c des gelösten Stoffes (ausgedrückt in Grammatomen auf 100 Grammatome Lösungsmittel, d. h. annähernd in Atomprozenten) dividiert, erhält man:

$$\frac{1}{\varepsilon}\frac{\Delta\varepsilon}{c} = \frac{1}{L}\frac{\Delta L}{c} + \frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{c}.$$

Das Zeichen Δ drückt aus, daß es sich um, wenn auch kleine, so doch endliche Änderungen handelt, entsprechend kleinen aber endlichen Konzentrationen c. Für L und η können dann die entsprechenden für das reine Lösungsmittel geltenden Werte eingesetzt werden. Wir wollen setzen:

$$\frac{1}{\varepsilon}\frac{\Delta\varepsilon}{c} = H \quad \frac{1}{L}\frac{\Delta L}{c} = l \quad \frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{c} = r.$$

H ist die relative Erhöhung der Elektronenkonzentration des Lösungmittels, bezogen auf die Einheit der Konzentration des gelösten Stoffes, l und r die entsprechenden Größen für die Leitfähigkeit und die innere Reibung. Man erhält

$$H = l + r$$

und bei unendlicher Verdünnung:

$$H_\infty = l_\infty + r_\infty.$$

Es sei hier gleich hervorgehoben, daß in den folgenden Betrachtungen sowohl das Lösungs-

mittel wie die gelösten Metalle als einwertig angenommen werden. Desgleichen wird das Lösungsmittel als verdünnte Elektronenlösung vorausgesetzt, so daß die Gesetze verdünnter Lösungen anwendbar sind. Über die Berechtigung beider Annahmen kann in einer meiner Arbeiten (l. c. II) nachgelesen werden.

Für die weitere Betrachtung ist es notwendig, eine wichtige Beziehung der Größe H zu anderen Größen hervorzuheben. $\Delta\varepsilon$ ist ja die Vermehrung der Elektronenkonzentration, die dadurch entsteht, daß ein Metall bis zur Konzentration c in dem Lösungsmittel aufgelöst wird und bei seiner Auflösung Elektronen abspaltet. Bezeichnet man mit γ den Dissoziationsgrad dieses Metalles in der Lösung, dann wird offenbar:

$$\Delta\varepsilon = c\gamma$$

und es ergibt sich für H der Ausdruck:

$$H = \frac{\gamma}{\varepsilon}.$$

Konsequenterweise ist die Elektronenkonzentration ε auch in Grammäquivalenten freier Elektronen (je 96500 Coulomb) auf 100 Grammatome des Lösungsmittels ausgedrückt. Dann bedeutet ε gleichzeitig den Dissoziationsgrad des Lösungsmittels. Die Größe H stellt also einfach das Verhältnis der Dissoziationsgrade des gelösten Stoffes und des reinen Lösungsmittels in der Lösung vor. Genau gilt dies allerdings nur bei unendlicher Verdünnung, also:

$$H_\infty = \frac{\gamma_\infty}{\varepsilon}.$$

H_∞ ist eine experimentell bestimmbare Größe. Ist es bekannt und gleichzeitig γ_∞ unendlich ermittelt, so kann ε und somit der Dissoziationsgrad des Lösungsmittels berechnet werden.

Schon in meiner ersten Arbeit über diesen Gegenstand habe ich den Satz aufgestellt, daß die relative atomare Leitfähigkeitsänderung l_∞ für eine Anzahl von in Quecksilber gelösten Metallen nahezu denselben Wert hat. Die folgende Tabelle I mag dies erläutern.

Tabelle I.

gelöstes Metall	$l_\infty \cdot 10^2$	gelöstes Metall	$l_\infty \cdot 10^2$
Zinn	8,0	Cadmium	6,0
Blei	7,0	Silber	5,0
Wismut	4,6	Gold	9,0
Zink	8,5		

Wenn man die Änderung der inneren Reibung r_∞ vernachlässigen kann, wofür spätere Erläuterungen eine gewisse Berechtigung ergeben, ist l_∞ mit H_∞ zu identifizieren. Man kann dann setzen

$$H_\infty = l_\infty = \frac{\gamma_\infty}{\varepsilon}.$$

Aus der Gleichheit von l_∞ für verschiedene Metalle folgt aber mit Hilfe dieser Gleichung, daß für diese Metalle auch die Dissoziationsgrade γ_∞ annähernd denselben Wert haben. Dies ist bei Metallen von sehr verschiedener chemischer Natur fürs erste verwunderlich, wird aber leicht verständlich, wenn man annimmt, daß diese Metalle in Lösung weitgehend dissoziiert sind, sich also der Dissoziationsgrad seiner oberen Grenze 1 nähert. Dieser Schluß wurde denn auch von mir gezogen, doch blieb eines unbefriedigend, nämlich daß es Amalgame gibt, welche statt einer Leitfähigkeitserhöhung eine Erniedrigung derselben aufwiesen, also dieser Regel sich nicht nur nicht fügten, sondern scheinbar ein grundverschiedenes Verhalten zeigten, vor allem, wie schon erwähnt, die Alkalimetallamalgame. Erst als durch Fenningers Untersuchungen[1]) die hohe innere Reibung dieser Amalgame bekannt wurde, löste sich diese Schwierigkeit. Es darf eben die innere Reibung nicht vernachlässigt werden und an Stelle von l_∞ hat H_∞ zu treten. Es ergibt sich so der allgemeinere für sämtliche bisher untersuchte Amalgame geltende Satz: Die Werte für H_∞ also die Summen aus l_∞ und r_∞ verschiedener in Quecksilber gelöster Metalle sind mindestens der Größenordnung nach einander gleich. Tabelle II zeigt eine Zusammenstellung dieser Werte.

Tabelle II[2]).

Metall	$H_\infty \cdot 10^2$	Metall	$H_\infty \cdot 10^2$
Lithium	8,5	Thallium	4,1
Natrium	9,0	Zink	10,5
Kalium	14,0	Cadmium	7,2
Rubidium	16,0	Wismut	5,5
Cäsium	26,5	Zinn	9,4
Calcium	10,5	Blei	8,2
Barium	29	Gold	14,9

Wie schon erwähnt, führt diese Tatsache zur Folgerung, daß auch die Dissoziationsgrade γ_∞ verschiedener Metalle nicht sehr verschieden sind und sich der Einheit nähern. Von den sicher einwertigen Metallen zeigt das Cäsium den größten Wert von H_∞. Sein Dissoziationsgrad in Quecksilberlösung wurde daher gleich 1

1) Diss. Freiburg 1914.

2) Bei dieser Tabelle II wurden zur Berechnung von r_∞ die Zahlen von Fenninger benutzt, wobei meist der für die kleinste Konzentration erhaltene Wert von r zugrunde gelegt wurde. Für die Berechnung von l_∞ dienten bei *Sn*, *Pb*, *Bi*, *Zn*, *Cd* die aus den Larsenschen Zahlen extrapolierten Werte. Bei Gold und Silber wurden analog die von Matthiessen und Vogt verwendet, bei den übrigen Metallen die von Fenninger gefundenen Werte.

gesetzt und der Berechnung des Dissoziationsgrades des Quecksilbers zugrunde gelegt. Es ergab sich: $\varepsilon = 0{,}04$, d. h. auf 100 Atome Quecksilber kommen 4 freie Elektronen.

Den Umstand, daß sich das so verschiedene Verhalten der Amalgame durch Berücksichtigung der inneren Reibung einheitlich erklären läßt, wird man wohl als wesentliche Stütze der vorgetragenen Auffassungen ansehen dürfen.

§ 4. Zur Frage der chemischen Gleichgewichtsbeziehungen in verdünnten Amalgamen läßt sich ohne weiteres folgendes sagen. Die Dissoziation des Lösungsmittels muß durch die Elektronen des gelösten Stoffes zurückgedrängt werden, was zur Folge hat, daß bei steigender Konzentration des gelösten Stoffes die Werte H kleiner werden müssen. Es läßt sich berechnen, daß der Ausdruck:

$$\frac{H_\infty - H}{c}$$

konstant sein müßte. Da aber die Veränderlichkeit der inneren Reibung mit der Konzentration nicht genügend bekannt ist, mußte bei Prüfung dieser Beziehung auf die Amalgame zurückgegriffen werden, bei denen die Veränderung der inneren Reibung eine geringere Rolle spielt und daher die Änderung der Leitfähigkeit allein der Berechnung zugrunde gelegt werden durfte. Diese Vernachlässigung ist allerdings insofern nicht unbedenklich, als ein an sich kleiner Wert von r eine verhältnismäßig große Änderung mit der Konzentration zeigen könnte. Ist sie zulässig, dann muß der Wert des Ausdruckes

$$\frac{l_\infty - l}{c} = k$$

von der Konzentration unabhängig sein. Dies ist in der Tat annähernd der Fall, was von mir seinerzeit (l. c. I) in der komplizierteren Form ausgedrückt wurde, daß für die Leitfähigkeitsänderung einer Reihe von Amalgamen das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz gelte. Die Rechnung zeigt jedoch, daß die Werte von k bei verschiedenen Metallen nicht sehr verschieden sein dürften und sich aus der Elektronenkonzentration des reinen Quecksilbers und den l_∞-Werten berechnen lassen müßten. Dies trifft jedoch keineswegs zu, Tabelle III zeigt vielmehr, daß diese Werte für verschiedene Amalgame sehr verschieden sind.

Tabelle III.

Metall	$k \cdot 10^2$	Metall	$k \cdot 10^2$
Zinn	1,1	Cadmium . . .	17
Blei	1,9	Silber	8
Wismut	3,1	Gold	44
Zink	32		

Ich will auf diese Verhältnisse hier nicht näher eingehen, sondern nur bemerken, daß sich der Widerspruch lösen läßt durch die Annahme, das gelöste Metall sei zum Teil in Form von Doppelatomen vorhanden, welche nichts Befremdendes hat und sowohl durch die Theorie von Liebenow, welcher im flüssigen Quecksilber kompliziertere Moleküle annimmt, als auch durch die Untersuchungen von Richards über die elektromotorische Kraft von Zinkamalgamen gestützt wird, welcher zu dem Schluß kommt, daß im Zinkamalgam Zinkdoppelatome zugegen sein müßten[1]). Eine nähere Untersuchung dieser Fragen wird erst möglich sein, wenn über die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Konzentration genauere Messungen vorliegen, vor allem bei sehr verdünnten Amalgamen.

§ 5. Auch an dem reinen Lösungsmittel lassen sich die Gesetze des chemischen Gleichgewichts prüfen. Wendet man die bekannte van't Hoffsche Formel für die Veränderung der Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur auf die Dissoziation des flüssigen Metalles in Ionen und Elektronen an und nimmt das Produkt $L\eta$ als Maß der Elektronenkonzentration (s. l. c. II, § 4), dann muß der Ausdruck

$$S = T_1 T_2 \left[\log\left(\frac{L\eta}{s}\right)_1 - \log\left(\frac{L\eta}{s}\right)_2 \right]$$

für verschiedene aber gleich große Temperaturintervalle denselben Wert haben. Daß dies mit genügender Genauigkeit der Fall ist, zeigt die Tabelle IV. Die Elektronenkonzentration nimmt nach dieser Berechnung mit steigender Temperatur ziemlich rasch ab.

Tabelle IV.

Intervall	$S \cdot 10^{-2}$
$0^0 - 100^0$	175
$100^0 - 200^0$	209
200^0 300^0	207

Aus den Werten für S läßt sich die Dissoziationswärme des Quecksilbers zu ca. 1600 cal. berechnen, einwertiges Quecksilber vorausgesetzt. Wenn also 1 Grammatom Quecksilber in Ionen und Elektronen zerfällt, werden 1600 cal. frei.

§ 6. Es ist klar, daß diese Dissoziationswärme auch auf die spezifische Wärme des flüssigen Quecksilbers von Einfluß sein muß. Die schon lange bekannte auffällige Tatsache, daß die spezifische Wärme des flüssigen Quecksilbers mit steigender Temperatur abnimmt, findet so ihre einfache Erklärung. Ich verzichte auf die Wiedergabe der in einer früheren Abhandlung niedergelegten Rechnung (l. c. III),

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **58**, 742, 1907.

Es hat sich ergeben, daß sich aus der Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur unter Verwendung des soeben mitgeteilten Wertes der Dissoziationswärme der Dissoziationsgrad des Quecksilbers zu $\varepsilon = 0{,}02$ berechnen läßt, nicht sehr verschieden von dem bereits mitgeteilten, auf anderem Wege gewonnenen Werte.

§ 7. Ich komme nun zur wichtigen Frage der Konzentrationsänderungen in flüssigen Legierungen bei Stromdurchgang. Lange hat man nach solchen Entmischungserscheinungen vergeblich gesucht. Erst in den letzten Jahren haben amerikanische Forscher[1]) Versuche beschrieben, nach denen es ihnen geglückt ist, solche bei Alkalimetallamalgamen nachzuweisen und die Überführungszahlen zu bestimmen. Nach ihren Angaben wandert das Alkalimetall nach der Anode. Ich gebe die von ihnen gemessenen Überführungszahlen hier wieder.

Tabelle V.

Metall	c (Atom %)	$n \cdot 10^6$
Natrium	3,24	2,93
Natrium	0,58	0,29
Kalium	2,16	3,56

Unter der Überführungszahl n ist die Anzahl Grammatome Alkalimetall zu verstehen, welche bei Durchgang von 1 Faraday = 96500 Coulomb zur Anode geführt werden. Die Effekte sind, wie man sieht, sehr klein. Es fragt sich, wie man diese Überführung zu deuten hat. Die Amerikaner haben sie, einer früheren Abhandlung von mir folgend, qualitativ durch Elektronenreibung zu erklären gesucht. In einer im Druck befindlichen Mitteilung habe ich eine quantitative Berechnung durchgeführt, von der ich hier nur den Gedankengang wiedergebe. Wird ein flüssiges Amalgam von Strom durchflossen, dann werden die positiven Ionen zur Kathode wandern. Da die Flüssigkeit aber im ganzen ihre Lage beibehält, muß ein entsprechendes Volumen des übrigen Teiles der Lösung und damit auch das darin enthaltene Alkalimetall zur Anode gedrängt werden, vorausgesetzt, daß nicht etwa das Alkalimetall selbst als positives Ion mit genügender Schnelligkeit zur Kathode wandert. Bei der großen Reibung, welche Alkalimetalle in Quecksilber erfahren, ist diese Bedingung genügend erfüllt. Die Rechnung hat zu plausiblen Ergebnissen geführt, deren eines, die Ermittlung des Dissoziationsgrades des Quecksilbers aus der Überführungszahl, ich in meiner letzten Tabelle VI wiedergebe. Dieselbe enthält die nach den verschiedenen besprochenen Methoden ermittelten Dissoziationsgrade.

1) Lewis, Adams u. Lamann, Journal Amer. Chem. Soc. **37**, 2656, 1915.

Tabelle VI.

Methode	ε
Aus H_∞	0,04
Spez. Wärme	0,02
Überführungszahl	0,38 für $z = 0$
	0,03 „ $z = 10$
Aus dem Elektronenradius mittels der Stokesschen Formel	0,05

z ist die Zahl der neutralen Quecksilberatome, welche das positive Quecksilberion mit sich führt, ähnlich wie die Ionen in wässerigen Lösungen Wassermoleküle gebunden halten.

§ 8. Die letzte Zeile der Tabelle VI zeigt den Wert des Dissoziationsgrades von Quecksilber wie er sich aus dem Elektronenradius ($1{,}8 \cdot 10^{-13}$ cm) berechnet, wenn man für die Elektronen die Stokessche Formel als gültig annimmt. Bekanntlich hat man, seit Einstein zum erstenmal die Stokessche Formel auf die Moleküle angewendet hat, mit derselben bei elektrolytischen Ionen recht befriedigende Erfolge erzielt. Daß sie auch auf so kleine Körper wie Elektronen angewendet, Resultate gibt, die von anders berechneten nur wenig abweichen, dürfte nicht uninteressant sein.

§ 9. Bevor ich schließe, möchte ich noch darauf hinweisen, daß die Kenntnis der Elektronenkonzentration im flüssigen Zustand auch die Möglichkeit an die Hand gibt, die im festen Zustande wenigstens in der Nähe des Schmelzpunktes kennen zu lernen. Verschiedenes weist darauf hin, daß beim Schmelzen keine wesentliche Änderung in der Anzahl der freien Elektronen stattfindet. Dagegen spricht auch nicht die Tatsache, daß man neuerdings, wie es scheint, mit Sicherheit die Existenz von Thermokräften zwischen dem festen und flüssigen Metall beim Schmelzpunkte nachgewiesen hat[1]). Denn diese Thermokräfte sind nur klein und ergeben nach der Thomsonschen Formel nur eine Änderung in der Elektronenkonzentration von wenigen Prozenten.

1) Siehe z. B. Gehlhoff u. Neumeier, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 201, 1919.

A. Reis (Karlsruhe), Über eine Methode zur Identifizierung der Träger von Emissions-Bandenspektren.

Die Zuordnung der Spektren zu bestimmten materiellen Trägern durch eindeutige Versuche ermangelt besonders bei Bandenspektren in

Emission trotz ihrer großen Wichtigkeit bisher einer brauchbaren Methodik. Verfasser hat versucht, durch Verwendung der gemischten und gespaltenen Flammen[1]) als Emissionsquelle in der Zuordnung der Spektren einen Fortschritt zu erzielen. Diese Flammenmethode gestattet auf dem Spalte eines Spektrographen das Bild eines Flammenteiles zu entwerfen, dessen Temperatur und chemische Zusammensetzung praktisch einheitlich ist. Mit dieser Methode hat Verfasser bereits früher einige Untersuchungen ausgeführt[2]). Neuerdings hat Verfasser gemeinsam mit K. Ullmann die Zuordnung des sogenannten „Wasserdampf-Spektrums" im UV[3]) in Angriff genommen, als Emissionsquelle wurde die CO-Flamme gewählt, die mit Luft und O_2 gemischt gebrannt wurde. Diese Flamme sendet das fragliche Spektrum bei höherer Temperatur und geeigneter Zusammensetzung auch außerhalb des Verbrennungskegels kräftig aus. Die Zusammensetzung der Flammengase wurde durch chemische Analyse[4]) ermittelt. In den Hauptversuchsreihen wurde die Intensität des fraglichen Spektrums in Flammen gleicher Temperatur bei wechselndem O_2-Gehalt verglichen. Auf Temperaturgleichheit wurde eingestellt durch pyrometrische Helligkeitsmessung eines Glühstiftes, der in die entsprechende Stelle der Flamme gehalten wurde; bei annähernd gleicher Kegelhöhe und Gesamtgeschwindigkeit der Flammengase ist hierdurch die Temperaturgleichheit ausreichend sichergestellt. Bei der Temperatur von etwa 1900° C stellte sich das CO_2-Dissioziationsgleichgewicht so schnell ein, daß sehr kleine O_2-Gehalte aus den Gehalten an CO_2 und CO thermodynamisch berechnet werden durften.

Es ergab sich, daß die Intensität des fraglichen Spektrums bei kleinem O_2-Gehalt diesem annähernd proportional geht und bei stark reduzierenden Flammen unmerklich klein wird. Bei höherem O_2-Gehalte (etwa 0,5 Proz.) bleibt die Intensität des Spektrums hinter der Proportionalität bereits merklich zurück; geht man zu O_2-Gehalten von ganzen Prozenten über, so steigt die Intensität des Spektrums nur mehr wenig. Der H_2O-Gehalt der Flammen änderte sich nur wenig, und zwar im entgegengesetzten Sinne wie der O_2-Gehalt; er betrug bei den O_2-reichen Flammen etwa 0,5 Proz., bei den stark reduzierenden etwa 1 Proz.

1) Siehe Haber und dessen Mitarbeiter, Zeitschr. f. phys. Chemie.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. **88**, 513, 1914; Verh. d. D. Phys. Ges. 1913, S. 1247.

3) Die Zuordnung dieses Spektrums zu O_2 wurde bereits durch die Versuche von J. Stark u. W. Steubing (Ann. d. Phys., 1912) wahrscheinlich gemacht.

4) Das Absaugen der Analysenproben geschah nach Reis u. Waldbauer, Zeitschr. f. phys. Chem. **81**, 67, 1913.

Aus diesen Ergebnissen, deren genauere Nachprüfung im Gange ist, geht mit Sicherheit hervor, daß das Spektrum mit H_2O nichts zu tun hat, sondern von einem Stoffe ausgesendet wird, dessen Gehalt in der Flamme dem O_2 parallel geht. Den Wert der Methode erblickt Verfasser in der Zurückführung der spektroskopischen Zuordnung auf die gesicherte Methodik der chemischen Analyse. Die Anwendung der Methode auf die Zuordnung anderer Spektren ist im Gange.

Über die eigentümliche Erscheinung der Entmischung in Innenkegeln von Flammen[1]) wurden neue Beobachtungen gemacht, die eine Aufklärung dieses Effektes erhoffen lassen.

Diskussion.

Martens fragt an, ob der Vortragende auch bereits Salze in seine Flammen eingeführt hat.

Reis: Die Untersuchung von Flammen, in welche Salze und andere Zusätze eingeführt wurden, wird demnächt erfolgen.

1) Siehe F. Hiller, Zeitschr. f. phys. Chem. **81**, 591, 1912; N. Bubnoff, ebenda **88**, 641, 1914.

W. Nernst (Berlin), *Zur Kenntnis der photochemischen Reaktionen.* (Nach Versuchen von Herrn Noddack.)

Vor einiger Zeit zeigte ich[1]), analogen Betrachtungen Warburgs[2]) folgend, daß unter der Annahme, daß der primäre Prozeß bei der Einwirkung des Lichtes auf Chlorknallgas in einer Spaltung des Cl_2-Moleküls in die Atome besteht und unter Benutzung meines Wärmesatzes sich eine ungeheuer viel größere Ausbeute von HCl ergeben muß, als Einsteins Äquivalentgesetz

$$\frac{Q}{h\nu} = N$$

(Q absorbierte Energie, $h\nu$ Energiequantum, N Zahl der gespaltenen Molekeln) entspricht. Gleichzeitig gab ich als Bedingung für die Gültigkeit des Gesetzes in diesem Falle an, daß anstatt des Wasserstoffs ein Akzeptor für Cl-Atome zu wählen sei, der ohne störende Dunkelreaktionen die Cl-Atome (naszierendes Chlor) aufnimmt.

Diese meine Auffassung ließ sich u. a. bestätigen bei der Untersuchung der Einwirkung von Bromdampf auf geeignete Kohlenwasserstoffe, wie die eingehende Arbeit von Fr. L. Pusch[3]) gezeigt hat. Immerhin schien

1) Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. **24**, 335, 1918.

2) Vgl. Warburg, Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 54, 1920.

3) Zeitschr. f. Elektrochem. **24**, 336, 1918.

erwünscht, zur völligen Aufklärung der klassischen Lichtreaktion des Chorknallgases auch einen für *Cl*-Atome geeigneten Akzeptor ausfindig zu machen. Herrn W. Noddack, der die Arbeit von Fräulein Pusch in meinem Institut fortsetzte, ist dies in vollkommenster Weise gelungen, worüber ich kurz berichten möchte, indem ich wegen aller Einzelheiten auf seine demnächst erscheinende ausführliche Dissertation verweise.

Zunächst wiederholte Herr Noddack die Messungen von Fräulein Pusch und fand in völliger Bestätigung derselben eine recht genaue Übereinstimmung der photochemischen Wirkung von Brom auf Hexahydrobenzol mit Einsteins Gesetz. Dann aber entdeckte er in dem von Paterno zuerst dargestellten Trichlorbrommethan (CCl_3Br) einen ganz vortrefflichen Akzeptor für *Cl*-Atome:

$$Cl + CCl_3Br = CCl_4 + Br \ldots\ldots \quad (1)$$

Im Dunkeln findet bei Zimmertemperatur keine merkliche Reaktion statt; im Lichte entsprach die gebildete Brommenge bis auf die Beobachtungsfehler Einsteins Gesetz, womit die oben gestellte Aufgabe gelöst ist. Hinzuzufügen ist noch, daß im flüssigen Akzeptor gelöstes Chlor zur Einwirkung gelangte, daß also meines Wissens gleichzeitig zum ersten Male das Gesetz in Lösungen sich verifizieren ließ.

In obiger Reaktion bildet sich das gegen die sonstigen reagierenden Stoffe völlig indifferente Kohlenstofftetrachlorid; es erschien von Interesse, die Lichtreaktion bei überschüssig zugesetztem CCl_4 zu untersuchen.

Hier ergab sich nun höchst überraschenderweise, daß die Lichtausbeute zwar praktisch ungeändert blieb, als nur ein 1 Mol CCl_4 pro Mol Akzeptor der Lösung beigemischt wurde, daß aber ein starker Abfall bei größerem Zusatz erfolgt. Zum Beispiel betrug bei Zusatz von 16 Mol CCl_4 die Lichtausbeute nur mehr die Hälfte. Eine Absorption des wirksamen Lichtes (mittlere Wellenlänge 410 μμ) seitens des CCl_4 findet natürlich nicht statt.

Dieser Befund überrascht deshalb zunächst, weil an eine Einwirkung des naszierenden Chlors auf CCl_4 nicht zu denken, daher zu erwarten ist, daß die gebildeten *Cl*-Atome nach dem Zusatz von CCl_4 quantitativ das Brom substituieren müßten. Aber folgende Auffassung führt vielleicht zu einer Deutung obigen Verhaltens.

Daran, daß durch das Licht *Cl*-Atome gebildet werden, möchte ich zunächst festhalten, doch kann dies, wie schon früher betont[1]), nicht der eigentliche photochemische Prozeß sein. Hier dürfte eine von E. Warburg zuerst geäußerte Vermutung ergänzend eintreten, daß nämlich zunächst von dem absorbierenden Molekül ein Energiequantum aufgenommen wird, daß also in unserem Falle aktiviertes Chlor im Sinne der Gleichung

$$Cl_2 = Cl_2'$$

sich bildet. Später haben Stern und Volmer[1]) mit der gleichen Auffassung operiert, doch scheint mir die Priorität derselben Warburg zu gebühren. Da in unserem Falle das Quantum, auf ein Mol bezogen, ca. 70000 cal beträgt, so würde die Dissoziation

$$Cl_2' = 2\,Cl$$

nur mehr einer Zufuhr von etwa 30000 cal bedürfen, müßte also im Sinne meines Wärmesatzes in Anbetracht der ganz ungeheuer kleinen Cl_2'-Konzentrationen spontan erfolgen. Dabei ist die Dissoziationswärme des nicht aktivierten Chlors zu 100000 cal angenommen, doch bedarf diese Zahl noch einer Nachprüfung, die in meinem Institut im Gange ist. Der, wie mir scheint, wesentliche Punkt, daß derartig aktivierte Moleküle nur mehr eine verhältnismäßig kleine Dissoziationswärme besitzen und daher nach wohlbegründeten Gesetzen spontan dissoziieren müssen, ist von den Herren Stern und Volmer in ihren Betrachtungen nicht berücksichtigt worden.

So gelangen wir zu der Auffassung, daß zwar letzten Endes infolge der Lichtwirkung *Cl*-Atome entstehen, wie ich früher angenommen habe, jedoch unter intermediärer Bildung einer sehr energiereichen Cl_2-Modifikation. Es erklärt sich nunmehr einfach der merkwürdige Befund Herrn Noddacks; bevor die Cl_2'-Moleküle dissoziieren — die dazu erforderliche Energie müssen sie durch eine Anzahl Zusammenstöße gewinnen —, wird notwendig ein mehr oder weniger großer Teil von ihnen infolge der Zusammenstöße Energie abgeben, d. h. stufenweise das Energiequantum wieder verlieren. Offenbar wird in dem von Herrn Noddack untersuchten Falle auch die Reaktion

$$Cl_2' + CCl_3Br = CCl_4 + Br + Cl \ldots\ldots \quad (2)$$

direkt sich abspielen können, wie vielleicht auch im Falle der Chlorknallgasreaktion die Reaktion

$$Cl_2' + H_2 = HCl + H + Cl_1 \ldots\ldots \quad (3)$$

möglich ist, obwohl natürlich letztere Gleichung viel weniger plausibel ist. Jedenfalls aber hat die obige Auffassung den Vorteil —

1) Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 57, 1920, Anmerkg.

1) Zeitschr. f. wissensch. Photographie 1919, S. 275.

im Gegensatz zu den Betrachtungen der Herren Stern und Volmer —, daß die von mir früher gegebene, allgemein wohl als einleuchtend empfundene Erklärung der gewaltigen Lichtausbeute bei der Chlorknallgasreaktion unverändert bestehen bleibt.

Zum Schluß möchte ich noch betonen, daß sowohl die wahre Deutung des Äquivalentgesetzes, d. h. die Frage, auf welchen chemischen Vorgang es im Grunde anzuwenden ist, wie auch die Frage der dem primären Vorgang folgenden Dunkelreaktionen noch weiterer eingehender experimenteller Prüfung bedarf. Auf der anderen Seite aber steht als Nebengewinn derartiger experimenteller Arbeiten ein tieferer Einblick in die Reaktionen einzelner Atome in Aussicht.

Diskussion.

Stern: Obwohl die Hypothese der Kettenreaktion bei der Chlorknallgasreaktion mir sehr plausibel erscheint, möchte ich doch auf einige schwerwiegende Bedenken[1]) hinweisen, die mir der Theorie von Herrn Geheimrat Nernst über die Entstehung der erforderlichen *Cl*-Atome entgegen zu stehen scheinen. Die Dissoziationswärme des Chlors beträgt, wie auch Herr Nernst annimmt, etwa 90000 Kalorien, das Quantum $h\nu$ der größten Wellenlänge, bei der die Reaktion noch erfolgt, beträgt pro Mol höchstens 70000 Kalorien. Um in Chloratome dissoziieren zu können, muß das Cl_2-Molekül, das ein Quantum = 70000 Kalorien absorbiert hat, das Cl_2', noch mindestens 20000 Kalorien aufnehmen. Herr Nernst argumentiert nun folgendermaßen: Die Cl_2'-Moleküle stellen ein Gas mit einer Dissoziationswärme von 20000 Kalorien dar. Außerdem ist dieses Gas äußerst verdünnt, denn die Anzahl der Cl_2'-Moleküle ist selbst bei intensivster Bestrahlung äußerst gering. Also folgt thermodynamisch mit Hilfe des Nernstschen Wärmesatzes, daß das Cl_2'-Gas fast vollständig dissoziiert ist. Hiergegen richtet sich nun mein Einwand. Diese Überlegung gilt nämlich nur für den Fall des thermodynamischen Gleichgewichtes. In unserem Falle liegt die Sache anders. Das Cl_2-Molekül absorbiert 70000 Kalorien. Um in Atome zerfallen zu können, muß es, wenn man mit Herrn Nernst eine Dissoziationswärme von 90000 Kalorien zugrunde legt, unter allen Umständen noch 20000 Kalorien aufnehmen. Diese Energie kann es nur durch Zusammenstöße mit anderen Molekülen bekommen. Abgesehen davon, daß eine thermische Energie von 20000 Kalorien überhaupt nur bei extrem seltenen Zusammenstößen auftritt, lehren nun die Erfahrungen der Spektroskopie, speziell beim Jod, daß die erregten Moleküle bei Zusammenstößen nie Energie aufnehmen, sondern immer nur abgeben. Aus diesen Gründen scheint mir die Nernstsche Theorie über die Entstehung der *Cl*-Atome nicht haltbar.

Ich möchte mir erlauben, noch kurz auf eine historische Frage einzugehen. Herr Geheimrat Nernst rügt, daß Herr Volmer und ich bezüglich der von uns vertretenen Hypothese, daß bei jedem photochemischen Prozeß der primäre Vorgang in dem Übergange der absorbierenden Moleküle aus einem Bohrschen Quantenzustand in einen andern besteht, die Priorität von Herrn Warburg nicht genügend betont hätten. Es liegt sowohl Herrn Volmer als mir absolut fern, uns in einen Prioritätsstreit hierüber einzulassen, zumal die obige Hypothese für jeden Kenner der Bohrschen Theorie eine Selbstverständlichkeit ist. Ich möchte nur zu unserer Rechtfertigung und sachlichen Klarstellung folgendes bemerken. Herr Warburg nimmt an, daß in solchen Fällen, wo das aufgenommene Energiequantum nicht zur Dissoziation ausreicht, die Molekel sich nach Aufnahme des Quantums mit diesem fortbewegt und beim Zusammenstoß mit einem andern Molekel reagiert[1]). Diese Annahme ist, wie Warburg selbst anführt, bereits von Stark[2]) gemacht worden. Dabei bleibt es dahingestellt, in welcher Form die Energie von der Molekel getragen wird. Der von Stark für den Vorgang benutzte Ausdruck „thermophotochemische Reaktion“ läßt vermuten, daß die Energie als kinetische Energie der Molekel aufgefaßt wird. Jedenfalls war die Auffassung so unbestimmt, daß sie zu keinen quantitativen Gesetzen führen konnte. Unsere Auffassung, die sich im wesentlichen auf Versuche mit fluoreszierendem Joddampf[3]) stützt, geht dahin, daß das absorbierte Energiequantum zunächst lediglich in Elektronenenergie der Moleküle übergeht, sich also nicht auf die Freiheitsgrade der Molekel verteilt und selbst dann nicht direkt zur Dissoziation führt, wenn das Quantum erheblich größer als die Dissoziationsarbeit ist. Die Einführung der mittleren Lebensdauer, sowie der aus anderen Arbeiten bekannten Eigenschaften Bohrscher Quantenzustände gibt dieser Auffassung die Möglichkeit einer quantitativen Ausgestaltung.

1) Vgl. O. Stern und M. Volmer, Zeitschr. f. wissenschaftl. Photogr. **19**, 275, 1920.

1) Berl. Akad. Ber. 1916.
2) Diese Zeitschr. **9**, 889, 1908.
3) Diese Zeitschr. **20**, 163, 1919.

Schließlich möchte ich noch auf einen experimentellen Einwand gegen die Nernstsche Theorie der Chlorknallgasreaktion hinweisen: Volmer[1]) hat untersucht, ob vorbelichtetes Chlor, nach ganz kurzen Zeiten mit Wasserstoff in Berührung gebracht, eine Reaktion gibt, und hat festgestellt, daß dies nicht der Fall ist. Auch das spricht sehr gegen die Hypothese der Dissoziation in Chloratome, denn die Wiedervereinigung der Chloratome würde bei ihrer extremen Verdünnung eine merkliche Zeit beanspruchen.

Nernst: Dem von Herrn Stern zuletzt erwähnten, sehr wichtigen, aber ganz gelegentlich ausgeführten Versuch Volmers wird man kaum eine entscheidende Bedeutung beimessen können; minimalste Verunreinigungen des Chlors können z. B. die in sehr kleiner Zahl gebildeten Cl-Atome beseitigt haben. Ich betone ferner, daß Herr Stern eine Erklärung der ungeheuer großen Abweichung vom Äquivalentgesetz, die Chlorknallgas zeigt, bei seiner Auffassung uns schuldig bleibt. Ich kann nur nochmals sagen, daß es mir wichtiger scheint, neue experimentelle Beiträge als neue Hypothesen auf diesem Gebiete zu liefern. Übrigens verschwindet jede Meinungsdifferenz, wenn man sich dazu entschließt, Reaktion 3 als möglich anzusehen, aber auch diese Frage kann nur durch weitere Versuche geklärt werden. — Der Auffassung des Herrn Stern[2]), daß Cl_2' entgegen allen unsern analogen Erfahrungen nicht dissoziieren soll, kann ich nicht zustimmen. — Warburgs Priorität der Einführung von mit einem Energiequantum $h\nu$ beladenen neuen Molekülarten kann unmöglich bestritten werden.

Gerlach: Ich möchte trotz mancher entgegenstehender Bedenken doch die Möglichkeit in Betracht gezogen haben, daß auf die Lichtreaktion $Cl_2 + h\nu = (Cl_2)'$ die Dunkelreaktion $(Cl_2)' = Cl + Cl$ nicht statthat, sondern daß die chemische Reaktionsfähigkeit des $(Cl_2)'$ eine erhöhte ist. Die Herabsetzung der photochemischen Ausbeute der HCl-Reaktion durch geringe Mengen von Sauerstoff ist dann so zu deuten, daß beim Zusammenstoß von $(Cl_2)'$ mit O_2 dem ersteren Energie entzogen wird, entweder so, daß es kleine Beträge verliert, oder so, daß es nach Art der Franckschen Überlegungen an He über eine unstabile Chlor-Sauerstoffverbindung sich zu normalem Cl_2 zurückverwandelt.

Trautz: Die Berechnungen führen zu einem andern Ergebnis infolge neuer Messungen der Zerfallswärme des Chlors, die Herr Stäckel auf meinen Anlaß angestellt hat. Anregung dazu gab die Beziehung der Wärmetönung binärer Zerfälle in Atome zu jener Schwingungszahl ν, bei der, vom Rot herkommend, die Hauptabsorption im Spektrum des zerfallenden Stoffs beginnt. Die Infrarotabsorption ist auf die spezifischen Wärmen zu schieben. Dividiert man die Zerfallswärme durch Loschmidtsche und Plancksche Zahl, also durch $A \cdot h$, so erhält man jene rote Grenze der Hauptabsorption und diese Beziehung hat bei Jod und Brom so befriedigend gestimmt, wenn sie auch naturgemäß nur eine rohe sein kann, wie ich schon anderweit zeigte, daß eine Unstimmigkeit bei Chlor, wie sie vorzuliegen schien, experimenteller Nachprüfung wert war.

Manometrische Dampfdichtebestimmung zwischen 1100° und 1200° haben entsprechend einen Überdruck von 5—15 mm über Cl_2 von Atmosphärendruck zu der uns aus dem Spektrum vorher abgeleiteten Zerfallswärme von ungefähr 60000—70000 cal geführt; die auch allein ins periodische System paßt.

Damit fällt Herrn Sterns Einwand gegen Herrn Nernst dahin.

Bei äußerster Vorsicht in der Deutung der bei 1100—1200° auftretenden Drucksteigerungen konnte man allenfalls eine Unschärfe der Berechnung zugeben, falls das Trichlor Cl_3 merklich in Betracht kommt. Deshalb haben wir die Dampfdichtebestimmung von Chlor im ganzen Gebiet zwischen Zimmertemperatur und 1200° ins Auge gefaßt. Wir werden die in Rede stehende Frage nach der Zerfallswärme des Chlors mit unserer Methode, die alle Zahlen zu blockieren erlaubt, experimentell in den nächsten Monaten mit voller Bestimmtheit entscheiden können.

Nernst: Die Mitteilung von Herrn Trautz ist sehr interessant. Wir sind seit langer Zeit damit beschäftigt, die vorläufige Bestimmung von Pier zu wiederholen. Leider ist Herr Russel, der seine Arbeit über die Dissoziation von Cl_2 unter Benutzung der Explosionsmethode abgeschlossen hatte, gefallen, und ich habe sein Manuskript nie einsehen können. Eine neue Arbeit ist im Gange.

1) Vgl. Le Blanc und Volmer, Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 494, 1914.

2) Anm. bei der Korrektur. Daß Reaktionen, z. B. $H_2O = \overset{+}{H} + \overset{-}{OH}$ und $N_2O_4 = 2NO_2$, sehr rasch bei Zimmertemperatur trotz der großen Wärmeabsorption erfolgen, widerspricht Herrn Sterns Auffassnng.

J. J. P. Valeton (Gießen), Kristallwachstum und chemische Affinität.

Die Kosselsche Valenztheorie bringt nicht nur eine befriedigende Lösung für die typischen Probleme der klassischen Valenzlehre, vor allen Dingen für die Frage der „Molekülbindungen" (wie z. B. $NH_3 \cdot HCl$ oder $PtCl_4 \cdot 2KCl$), sondern sie liefert uns auch eine rationelle Deutung für die Braggschen Kristallmodelle, indem sie den Zusammenhalt z. B. eines Steinsalzkristalles auf die elektrostatische Anziehung der geladenen Atome zurückführt und damit die Annahme von selbständigen Molekülen, die durch besondere Kräfte zusammengehalten werden, überflüssig macht.

Im Anschluß daran liefern uns die Kosselschen Vorstellungen ebenfalls den Schlüssel zum Verständnis einer Gruppe von Erscheinungen, die von jeher ein wichtiges Problem der Kristallographie bildeten, und für die eine befriedigende Erklärung bis jetzt vergeblich gesucht wurde. Es sind dies die Erscheinungen des Kristallwachstums.

Die Kristalle bilden bekanntlich von ebenen Flächen begrenzte Polyeder. Die Lage dieser Flächen ist eine durchaus gesetzmäßige. Nicht nur sind sie dem Gesetz der rationalen Indizes unterworfen, welches gestattet, aus 4 vorhandenen Flächenrichtungen sämtliche überhaupt mögliche Flächenrichtungen a priori abzuleiten, sondern es herrschen im großen und ganzen fast ausschließlich diejenigen Flächen vor, die sich durch sehr kleine rationale Indizes auszeichnen. Während nun das Gesetz der Rationalität sich ohne weiteres aus der Raumgitterhypothese ergibt, sobald man die naheliegende Annahme einführt, daß nur Gitterebenen als Kristallflächen auftreten können, ist für die Erklärung der bevorzugten Rolle der sehr einfachen Indexsymbole ein näheres Eingehen auf den Vorgang des Kristallwachstums erforderlich.

Bravais (1850) stellte eine Regel auf, nach der die Wichtigkeit einer Gitterebene als Kristallfläche in engstem Zusammenhang mit ihrer Netzdichtigkeit im Raumgitter stehen soll. Ordnen wir die sämtlichen an einer Kristallart beobachteten Flächen nach ihrer Wichtigkeit, die sich durch ihre relative Größe und Häufigkeit des Vorkommens ausspricht, so soll diese Reihe der Reihenfolge der Netzdichtigkeiten entsprechen.

Tatsächlich steht in einem Raumgitter die Netzdichtigkeit in naher Beziehung zum Indexsymbol einer Fläche, indem die Flächen mit den einfachsten Indexverhältnissen die größte Netzdichtigkeit besitzen und diese mit steigenden Indexzahlen rasch abnimmt. Doch kann die Bravaissche Regel nur als eine erste rohe Deutung der Tatsachen gelten. Abgesehen davon, daß sie die Erfahrungen über die Kristalltracht zwar auf die Struktur zurückführt aber nicht eigentlich erklärt, versagt der Ansatz bei der Durchführung im einzelnen. Wohl stimmt die Reihenfolge der Häufigkeiten der verschiedenen Flächen, wie man sie auf statistischem Wege bei vielen Mineralien bestimmt hat, im großen und ganzen mit der Bravaisschen Regel überein; aber gerade in bezug auf das Auftreten oder Nichtauftreten der einfachsten und somit wichtigsten Formen, z. B. von Würfel, Oktaeder oder Rhombendodekaeder im regulären System zeigt jede Kristallart ihre besonderen Eigentümlichkeiten, die sich in keiner Weise auf Grund der Bravaisschen Regel voraussagen lassen. Auch bietet sie keine Handhabe für die Erklärung des Auftretens von hemiedrischen und tetartoedrischen Formen, da die Raumgitter an sich holoedrische Symmetrie besitzen.

Die Frage der Kristallform ist eine Geschwindigkeitsfrage. Nimmt man an, daß jede vorhandene Kristallfläche sich in der übersättigten Lösung durch die Anlagerung neuer Teilchen parallel zu sich selbst verschiebt, so lehrt eine einfache geometrische Überlegung, daß eine Fläche, deren Wachstumsgeschwindigkeit (d. h. die Geschwindigkeit der Verschiebung, senkrecht zur Fläche gemessen) klein ist im Verhältnis zu den Geschwindigkeiten der benachbarten Flächen, sich in tangentialer Richtung vergrößern wird auf Kosten der Nachbarflächen. Die allgemeine kristallographische Erfahrung ist also in dem Sinne zu deuten, daß es in jedem Kristall einige wenige Richtungen von ausgesprochen minimaler W.-G. (Wachtumsgeschwindigkeit) gibt. Aus dieser Annahme erklärt sich die Bildung von wenigen ebenen Flächen. Die Frage des Kristallhabitus ist damit zurückgeführt auf die Frage der Richtungsabhängigkeit der W.-G.

Der erste Versuch einer physikalischen Erklärung dieser Richtungsabhängigkeit ist die Theorie von G. Wulff[1]). Ausgehend von einer von P. Curie gegebenen Anregung[2]) sieht Wulff die Ursache der Verschiedenheit der W.-G. für verschiedene Kristallflächen in dem Streben nach minimaler Oberflächenenergie. Er leitet ab, daß die gesamte Oberflächenenergie des Kristalles in jedem Stadium des Wachstums minimal sein wird im Verhältnis zum jeweiligen Volum, wenn die W.-G. für jede Kristallfläche sich proportional zur Kapillarkonstante der betreffenden Fläche verhält.

Der Curie-Wulffsche Ansatz ist jedoch

1) G. Wulff, Zeitschr. f. Krist. **34**, 512, 1901.
2) P. Curie, Bull. d. l. Soc. min. d. Fr. **8**, 145, 1885.

für die Erklärung des Kristallwachstums wertlos, wie ich in einer früheren Arbeit[1]) ausführlich dargetan habe. Aus der bereits von Gibbs in seiner Abhandlung über die heterogenen Gleichgewichte (1878) gegebenen eingehenden Behandlung des Kapillaritätsproblems bei Kristallen geht hervor, daß die Rolle der Oberflächenenergie sich auf eine Korrektion zum Werte des thermodynamischen Potentials beschränkt, die bei zunehmender Größe des Kristalles rasch abnimmt und bei Kristallen von sichtbaren Dimensionen von keinerlei Bedeutung mehr ist.

Die Kosselsche Theorie scheint mir nun, wie eingangs gesagt, den Schlüssel zum Verständnis des Wachstumsvorgangs zu liefern. Dabei ist zu betonen, daß wir vorläufig nur die typisch heteropolaren Verbindungen in Betracht ziehen wollen; für ein näheres Eingehen auf die homöopolaren Verbindungen empfiehlt es sich, den weiteren Ausbau der Theorie für solche Verbindungen abzuwarten.

Der Ausgangspunkt der Kosselschen Theorie ist bekanntlich die Annahme, daß die Atome auch im undissoziierten Molekül sowie im Kristall einen positiven oder negativen Ladungsüberschuß besitzen. Diese Ladungen, die auf Elektronenaustausch beruhen, sollen durch ihre elektrostatische Wirkung die direkte Ursache der chemischen Affinität sein. Aus dieser Grundannahme ergibt sich sofort, daß die Atome, oder vielmehr die Ionen, die sich in der äußersten Schicht eines Kristalles befinden, ihre elektrostatische Wirkung teilweise nach außen, also in die Lösung hinein ausüben. Infolgedessen werden die Ionen und Moleküle, die sich in der Lösung befinden und infolge der thermischen Bewegung mit verschiedenen Geschwindigkeiten gegen die Kristalloberfläche anprallen, von dieser angezogen oder abgestoßen. Diejenigen, die angezogen werden, können dauernd festgehalten werden, falls die anziehende Kraft ausreicht, um die Geschwindigkeit des anprallenden Teilchens zu vernichten. Andererseits werden durch die Stöße der Moleküle des Lösungsmittels fortwährend Teilchen aus der Kristalloberfläche herausgeschleudert. Je nachdem die Lösung übersättigt oder untersättigt ist, wird die eine oder die andere Erscheinung die Überhand haben und der Kristall wachsen oder sich auflösen.

Nun ist es klar, daß die Intensität der Anlagerung von Teilchen, also des Wachstums einer Kristallfläche in hohem Grade von der Natur und Anordnung der Ionen in der betreffenden Kristalloberfläche abhängen wird. Am deutlichsten wird sich dies zeigen, wenn wir ein bestimmtes und möglichst einfaches Beispiel ins Auge fassen. Wir wählen dazu das Steinsalz $NaCl$, dessen Struktur wohl als allgemein bekannt vorausgesetzt werden darf.

Betrachten wir zunächst eine Würfelfläche des Steinsalzes, die mit übersättigter Lösung in Berührung ist. Die Anordnung der Na- und Cl-Ionen ist vergleichbar mit der der schwarzen und weißen Felder eines Schachbrettes, auf dem man in der Mitte eines jeden schwarzen Feldes eine positive, in der Mitte eines jeden weißen Feldes eine negative Einheitsladung eingesetzt hätte. Die elektrostatische Wirkung dieser Ladungen nimmt mit der Entfernung schnell ab; praktisch können wir sie auf eine sehr dünne Schicht der Flüssigkeit beschränkt denken, die die Kristalloberfläche unmittelbar berührt. Wir wollen diese dünne Schicht, in der die elektrostatische Wirkung der Oberfläche bemerkbar ist, als ihr Wirkungsfeld bezeichnen[1]).

In jeder Zeiteinheit prallen nun eine Anzahl von gelösten Na- und Cl-Ionen an die Kristalloberfläche an und werden durch die Kraft des Anpralls wieder zurückgeworfen. Da sie aber selbst geladen sind, sind sie während der Zeit, in der sie sich im Wirkungsfeld befinden, der elektrostatischen Kraft, die von der Kristalloberfläche ausgeht, unterworfen. Nun ist zunächst klar, daß durchschnittlich die Hälfte der anprallenden Ionen im Wirkungsfeld überhaupt angezogen, die andere Hälfte abgestoßen wird. Bedienen wir uns des obenerwähnten Vergleichs mit einem Schachbrett, so wird ein positives Ion angezogen, wenn es gerade auf ein weißes Feld auftrifft, abgestoßen dagegen, wenn es gerade auf ein schwarzes auftrifft. Für ein negatives Ion gilt das Umgekehrte.

Von den anprallenden Ionen, die angezogen werden, wird aber nur ein Bruchteil tatsächlich festgehalten. Dies hängt von der Größe der Anziehungskraft an der betreffenden Stelle und von Richtung und Geschwindigkeit des anprallenden Teilchens ab. Die Kraft ist für jedes Schachbrettfeld am größten in der Mitte desselben und nimmt dann nach den Rändern schnell ab, denn an der Grenze eines weißen und eines schwarzen Feldes heben sich die Kräfte der beiden Felder gerade auf. Die Ge-

1) J. J. P. Valeton, Ber. d. Math.-Phys. Kl. d. Königl. Sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig 67, 1, 1915.

1) Es wird hier also angenommen, daß die Kristallstruktur bis zur äußersten Gitterebene exakt so ist, wie im Innern des Kristalles; das wird wohl nicht ganz richtig sein, doch scheint es mir für die Zwecke der vorliegenden Besprechung nicht nötig, auf diese Frage einzugehen. Ich möchte mir vorbehalten, an anderer Stelle darauf zurückzukommen.

schwindigkeit der anprallenden Teilchen ist sehr verschieden; sie unterliegt dem Maxwellschen Verteilungsgesetz. Aus dem Gesagten geht hervor, daß nur ein kleiner Bruchteil der anprallenden Teilchen festgehalten wird. Denn dazu ist nötig, daß ein Teilchen ziemlich genau in der Mitte eines Schachbrettfeldes auftrifft, oder aber eine sehr geringe Geschwindigkeit besitzt, was auf Grund der Wahrscheinlichkeitskurve nur für einen sehr geringen Prozentsatz zutrifft.

Es ergibt sich somit, daß eine Kristallfläche, bei der die Anordnung der Ionen so oder ähnlich ist wie bei der Würfelfläche von Steinsalz, d. h. bei der positive und negative Ionen in regelmäßiger Abwechslung verteilt sind, nur eine geringe anziehende Wirkung auf die gelösten Ionen ausüben wird. Eine solche Fläche „enthält das ganze stöchiometrische Molekül", ist gewissermaßen „in sich abgesättigt". Tatsächlich ist beim Steinsalz die Würfelfläche in rein wässeriger Lösung die unbedingt vorherrschende Wachstumsfläche: sie zeichnet sich durch ausgesprochen minimale W.-G. aus.

Einen ganz entgegengesetzten Typus bildet die Oktaederfläche des Steinsalzes. Parallel zu ihr folgen Netzebenen aufeinander, die abwechselnd nur mit *Na*-Ionen oder nur mit *Cl*-Ionen besetzt sind. Beim fortschreitenden Wachstum setzen sich also abwechselnd positive und negative Schichten an. Besteht die Oberfläche in einem bestimmten Augenblick z. B. aus einer Schicht von *Na*-Ionen, so werden alle anprallenden *Cl*-Ionen stark angezogen, und zwar an jeder Stelle der Oberfläche, denn an einem Punkte der Oberfläche, der gerade in der Mitte zwischen zwei Ionen liegt, wo die Anziehungskraft also am geringsten ist, ist sie immer noch die Resultante aus den anziehenden Kräften dieser beiden Ionen, während sie bei der Würfelfläche in einem solchen Punkte gleich Null war. Überhaupt angezogen werden auch hier durchschnittlich die Hälfte der in der Zeiteinheit anprallenden Ionen, denn hier werden in zeitlicher Abwechslung entweder die positiven oder negativen Ionen angezogen. Aber der Prozentsatz von den Angezogenen, der auch festgehalten wird, ist bei der Oktaederfläche bedeutend größer, weil die Kraft hier in jedem Punkte der Oberfläche erheblich ist. Hieraus erklärt es sich, daß die Oktaederfläche beim Wachsen eines Steinsalzes in rein wässeriger Lösung nie auftritt, ihre W.-G. ist dafür viel zu groß[1]).

Die Würfelfläche und die Oktaederfläche des Steinsalzes bilden (innerhalb der Flächen mit kleinen Indizes!) zwei extreme Typen, zwischen denen namentlich bei komplizierteren Strukturen mannigfache Übergänge möglich sind. Es würde zu weit führen, an dieser Stelle näher auf Einzelbeispiele einzugehen. Hier sollte nur das Prinzip einer möglichen Deutung des Wachtumsvorganges auf Grund der Kosselschen Theorie mit wenigen Strichen skizziert werden.

Die beiden oben besprochenen Typen gehören beide zu den Flächen mit sehr kleinen Indizes, zwischen denen auf Grund der Bravaisschen Regel eine Wahl nicht möglich ist. Dagegen scheint mir für die allgemeine Seltenheit von Flächen mit höheren Indizes das Prinzip der abnehmenden Netzdichtigkeit mehr und mehr die ausschlaggebende Rolle zu spielen. Hand in Hand mit steigenden Indexzahlen und abnehmender Netzdichtigkeit nimmt die Entfernung zwischen den Gitterebenen einer Parallelschar, ihre Gitterkonstante, ab. Bei solchen Flächen ist es nicht mehr zulässig, für den Wachstumsvorgang nur die äußerste Gitterebene zu berücksichtigen, wie wir es oben gemacht haben. Vielmehr wirken hier mehrere Netzebenen zusammen, und es treten Überlegungen in den Vordergrund, wie sie Niggli neuerdings[1]) zur Erklärung des Verhaltens gewisser sogenannter Vizinalflächen angestellt hat. Bei solchen Flächen, bei denen mehrere parallele Netzebenen zu gleicher Zeit eine Wirkung nach außen ausüben, kann man a priori eine große W.-G. erwarten. So erklärt sich das Zutreffen der Bravaisschen Regel. Daß einzelne Flächen mit hohen Indizes trotzdem gelegentlich als „Vizinalflächen" in die Erscheinung treten, ist ein Problem für sich, dessen Behandlung ein näheres Eingehen auf die besonderen Verhältnisse in der Lösung erfordert, und hier nicht weiter erörtert werden kann[2]).

Diskussion.

Groß: Es wurde demonstriert, daß die

1) Allerdings tritt die Oktaederfläche auf, wenn man Steinsalz aus stark mit Harnstoff versetzter Lösung auskristallisieren läßt. Für diesen Einfluß läßt sich leicht eine Erklärung finden, wenn man etwa annimmt, daß die Harnstoffmoleküle an die stark elektrisch wirkenden Oktaederflächen adsorbiert werden, und sie so schützen. Leider spielen solche Beeinflussungen durch „Lösungsgenossen" gerade in der Natur eine große Rolle, und erschweren dadurch die Deutung der Kristalltracht bei den Mineralien.

1) P. Niggli, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 110, 55, 1920.

2) Die in dem vorliegenden Aufsatz kurz besprochenen Probleme sollen in einer ausführlichen Arbeit über Wachstum und Auflösung der Kristalle, die in der Zeitschr. f. Kristall. erscheinen wird, eingehend erörtert werden. Auch das Problem der Vizinalflächen wird dort diskutiert werden. Gerade die Rolle der äußeren Bedingungen bei Wachstum und Auflösung, auf die in dem vorliegenden Aufsatz gar nicht eingegangen werden konnte, ist von hervorragender Bedeutung für das Verständnis der Erfahrungstatsachen.

Kristallwachstums- und Lösungskörper auf prinzipiell gleiche Verteilung der Geschwindigkeitsvektoren des Wachstums und der Lösung hindeuten. Der Lösungsvorgang stellt jedoch nicht die genaue Umkehrung des Wachstums vor: Man kann Lösungskörper krummflächig oder ebenflächig begrenzt erhalten; der Wachstumskörper wächst stets ebenflächig mit wenigen kristallonomischen Flächen.

Valeton: Aus dem Prinzip der Korrelation von Wachstum und Auflösung ergibt sich tatsächlich, daß es unter gewissen Bedingungen möglich sein muß, eine krummflächige Wachstumsoberfläche zu erhalten. Ob dies praktisch gelingt, hängt aber noch wesentlich von den Versuchsbedingungen ab. Ich beabsichtige, in einer ausführlichen Publikation auf diese Frage näher einzugehen.

F. Rinne (Leipzig), Grundzüge des feinbaulichen Wesens der Kristalle[1]).

I. Einleitung: Leptonologie.

Stereochemie, Stereophysik und Kristallstrukturlehre verdienen in Ansehung ihrer nahen Verwandtschaft einen gemeinsamen Wissenschaftsnamen. Wenn man in dem Sinne die Elektronen, Atome, Ionen und Molekeln sie — wie oft erwünscht — zusammenfassend „Feinbauteilchen" oder international verständlich „Leptonen" (von λεπτός = fein, zart) nennt, so ist die Bezeichnung „Feinbaulehre" oder „Leptonologie" wohl zweckmäßig.

II. Kristallographie und Leptonologie.

Die Beziehungen der Kristallographie zur Leptonologie sind sachlich und geschichtlich sehr enge (Huygens, Haüy, Bravais, Schoenflies und Fedorow). Gab doch die Raumgittervorstellung Veranlassung zu den stets denkwürdigen Versuchen von Laue, Friedrich und Knipping, die Kristalle als Beugungsgitter für Röntgenstrahlen zu benutzen, wobei in den „Lauediagrammen" ein spektrales Symbol der Atomverteilung erzielt wurde. Es entstand zudem die Möglichkeit, auf physikalischem Wege exakte stereochemische Formeln aufzustellen. Nach dem Vorgange von W. H. und W. L. Bragg sind für eine allerdings noch kleine Zahl von Kristallarten solche „Stereogramme" bekannt geworden. Zeitverhältnisse und methodische Schwierigkeiten verhinderten einen weitumfassenden systematischen Einblick. Da ist denn jeder stützende Anhaltspunkt bei leptonischen Untersuchungen willkommen. Die morphologische Kristallographie stellt eine solche Helferin dar, sie ist in gewissem Sinne „Makrostereochemie", nicht, als ob der Kristall ein riesengroßes, dem submikrospischen konformes Molekül sei, es fehlt ihm ja die stets gleiche Form und das konstante Gewicht, wohl aber sind die Kristallgebilde stereochemische Symbole, insofern sie sichtbare und daher leicht studierbare Ausschnitte des betreffenden leptonischen Baues vorstellen: ihre Hauptflächen entsprechen von Atomen netzdicht besetzten Ebenenscharen, ihre Hauptkanten geben die Richtung stark besetzter Atomreihen an. Die morphologische Symmetrie ist ein Hinweis auf die Anordnung der Feinbauteilchen. So ist z. B. der Quarz ein Symbol der Pasteurschen sog. unsymmetrischen Molekülart, jeweils mit Rechts- oder Linksbau, während gewisse Zwillinge des Minerals dem racemischen Gemisch entsprechen. Einfache Führungspläne durch die kristallographischen Baustile sollten insbesondere dem Chemiker und Physiker die Übersicht der Kristallornamentik und damit der Feinbautypen erleichtern. Führt man zu dem Zwecke die kristallographische Formenwelt auf 5 Urformen Pedion (*p*); Pinakoid (*pi*); Sphenoid (*s*); Doma (*d*); Prisma (*m*) zurück, so läßt sich die Mannigfaltigkeit der sonstigen Makrostereochemie ableiten als Fälle rhythmischer Wiederholung der Urformen nach der 2-, 3-, 4- und 6-Zahl, also als Gruppierungen di-, tri-, tetra- und hexagyraler Art, wobei das trigyrale in Wirtelform und in oktantenweiser Durchdringung erscheinen muß. Grundsätzlich können die Rhythmen sich in einfacher (gyrischer) oder in einer aus Drehung und Spiegelung zusammengesetzten (gyroidischen) Art entwickeln. So ergeben sich in sehr übersichtlicher Weise als Typen der Anordnung 32 Kristallklassen entsprechend folgender Tabelle. Im leptonischen Sinne läßt sich diese Gruppierung durch Einführung der neuen Symmetriemotive einer Gleitdrehung (Schraubung) und einer Gleitspiegelung in feinbaulich festgelegter Art auseinanderteilen und zu Ende führen. (230 Raumgruppen.)

III. Kristalliner und „amorpher" Feinbau.

Das Leitmotiv auch der weiteren Darlegungen des Vortrages trat heraus in der Betonung des Umstandes, daß die Kristallwelt in vieler Beziehung vorbildliche Materie des Feinbaues ist, und oft sichtbar und deutlich zeigt, was bei

1) Auszug aus dem Vortrage auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Nauheim, den 22. September 1920. Ausführlicheres und weiteres in einem kleinen Werke: F. Rinne, Die Kristalle als Vorbilder des feinbaulichen Wesens der Materie. Mit 90 Textfiguren. Berlin, Gebr. Bornträger, 1920.

Plan der 32 Kristallklassen.

Baustufen →	Gyrische Herleitung					Gyroidische Herleitung	
	1. Pediale Stufe	2. Pinakoidale Stufe	3. Sphenoidische Stufe	4. Domatische Stufe	5. Prismatische Stufe	1a. Pediale Stufe	4a. Sphenoidische Stufe
Urformen (triklines und monoklines System)	*p*	*pi*	*s*	*d*	*m*		
Digyraler Rhythmus der Urformen (rhombisches System)	(2*p*)	(2*pi*)	2*s*	2*d*	2*m*		
Trigyraler Rhythmus der Urformen (trigonales System)	3*p*	3*pi*	3*s*	3*d*	3*m*	$\underline{3}p$	$\underline{3}s$
Tetragyraler Rhythmus der Urformen (tetragonales System)	4*p*	4*pi*	4*s*	4*d*	4*m*	$\underline{4}p$	$\underline{4}s$
Hexagyraler Rhythmus der Urformen (hexagonales System)	6*p*	6*pi*	6*s*	6*d*	6*m*		
Isometrischer Rhythmus der Urformen (isometrisches System)	*ip*	*ipi*	*is*	*id*	*im*		

Atomen und Molekeln theoretisch erschlossen werden muß. Eine einheitliche feinbauliche Auffassung läßt sich auf alle Materie anwenden, in deren Mannigfaltigkeit die Kristalle nur als Spezialfälle einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit stehen. Die Beschränkung ihrer Bautypen beruht auf der dreidimensionalen Periodizität der Raumgitter, die als ineinandergreifende Partikelsysteme nur di-, tri-, tetra- und hexagyralen Rhythmus zulassen. Die „amorphe" Materie ist im leptonischen Sinne nicht minder von morphologischer Regelmäßigkeit, und zwar ohne die Rhythmenbeschränkung des Kristallinen. Sie reagiert röntgenographisch im Debye-Scherrer-Diagramm daher wie ein äußerst zartes Kristallpulver[1]). Diese grundsätzlich gleiche feinbauliche Auffassung der Atome, Molekeln und Kristalle als stets regelmäßige „Stereonen" ist auch für die Anordnungen ihrer Elektronen anzunehmen, deren Stellung die polyedrische „Gestalt" der Atome markiert. In den Kristallen haben die Elektronenlagerungen je nach dem Kristallsystem und je nach spezieller und allgemeiner Lage im Gitter verschiedene Symmetrieanforderungen zu erfüllen, z. B. die 4 äußeren Elektronen des Kohlenstoffs im Diamanten andere als die des Kohlenstoffs im Graphit, bei dem überdies 2 verschiedene *C*-Symmetrien anzunehmen sind.

1) Die röntgenographische Interferenzbezeugung ist allerdings beim Amorphen zufolge weitläufiger Lagerung und größerer innerer leptonischer Beweglichkeit der Teilchen lichtschwächerer als beim Kristallisieren. Zur Verschwommenheit der Erscheinung trägt natürlich auch bei, wenn mehrere Molekelarten (wie bei gewöhnlichem Glase) zusammenwirken.

IV. Allgemeiner Grundzug des Feinbaus der Materie.

Die Kristalle bekunden als allgemeine Momente ihres Feinbaues: 1. Anisotropie der Form, der physikalischen und chemischen Verhältnisse sowie 2. Isostasie, die in Ansehung der leptonischen Bewegung als Isodynamostasie aufzufassen ist. Der Grundzug des Wesens der Einzelleptonen kann nicht anders sein. Auf ihre morphologischen gesetzmäßigen Richtungsverschiedenheiten weisen schon die üblichen Stereogramme der Atome mit ihren Aggregierungen von Kern und Elektronen, sowie der Molekeln hin. Lediglich durch wirre Lagerung wird diese gestaltliche und entsprechend ihre chemische und physikalische Anisotropie verdeckt und in Isotropie durch Mittelwerte verwandelt. Eine Isodynamostasie liegt im ganzen Wesen der Leptonen als kinetischer Einheiten begründet.

Bei aller Materie stellen sich die feinbaulichen Konstellationen also dar als anisotrope Stabilitätsgebilde. Ihr Gefüge ist durch anziehende und abstoßende richtende Kräfte bedingt. Die spezielle Anordnung der Teilchen einer Aggregation ist jeweils eine Komplexwirkung aller ihrer Partikeln aufeinander. Die Valenz- und Koordinationsbindestriche der chemischen Formeln sind somit keine wirklich bestehenden linear oder in Kurvenform gerichteten Einzelkraftstränge, vielmehr formelle Zeichen des vektoriell stärkeren oder schwächeren Zusammenhaltes im Kraftfelde. Ihr didaktischer Wert als vereinfachte, gewissermaßen projektionsmäßige Darlegung verwickelter räumlicher Verhältnisse wird dadurch nicht herabgesetzt. Im übrigen

wirken die Aggregationseinheiten auch in gegenseitiger Wechselwirkung unter Betätigung eines anisotropen Kraftbereiches aufeinander ein; es bildet sich außer dem endoleptonischen ein zwischenleptonisches Kraftfeld aus, unter dessen Einfluß Änderungen der inneren Konstellation, Vereinigung vorher getrennter gleicher oder ungleicher Partikel zu höheren Einheiten oder Zergliederungen und Austausch, also die Fülle von teils mehr physikalischen teils ausgeprägt chemischen Vorgängen im Ausdruck des Strebens nach neuer feinbaulicher Stabilität sich vollziehen. Der Einsatz eines physikalischen Feldes, z. B. ein Wandel der Temperatur oder des Druckes kann ganz entsprechende Vorgänge auslösen.

V. Die Metamorphosenreihe der Materie.

Den breitesten Überblick über die Verhältnisse der feinbaulichen Aggregation unter dem Einfluß anziehender und abstoßender anisotrop richtender Kräfte gewährt die Betrachtung der Zustandsänderungen, die sich allgemein an den Stoffen beim Wechsel physikalischer Verhältnisse ereignen und in der Aufeinanderfolge der gasigen, flüssigen und kristallin festen Form bekunden. Zwischenstufen des Flüssigen und Kristallinen sind die sogenannten flüssigen Kristalle; ihre Teilchen orientieren sich durch zwischenleptonische Feldwirkung zueinander, eventuell stellen sie sich mit einer Richtung parallel, so daß die Anisotropie, die ihre Moleküle wie alle Moleküle besitzen, optisch regelmäßig zur Geltung kommt; sie entbehren aber der dreidimensionalen Raumgitterperiodizität wahrer Kristalle. Man kann sie „Fastkristalle" nennen.

Noch größere Anklänge und somit weitere Übergänge im Bau der Einzelleptonen zu den Kristallen liegen insofern im Bereiche der Wahrscheinlichkeit, als hochatomzählige Molekeln, wie etwa von Eiweiß (vielleicht auch hochelektronenzählige Atome), mit ihren vielen gleichartigen Baugruppen, letztere zum Teil oder ganz, in Raumgitterordnung führen könnten. Sie würden einen entsprechenden Debye-Scherrer-Kristalleffekt veranlassen im abgestuften Gegensatz zu gewöhnlichen Molekeln, deren geringe Zahl gleichartiger Baugruppen in der kinetischen Einheit eine Raumgitterordnung nicht ermöglicht.

Unterabteilungen mit jeweils bestimmtem großquantigen Energieinhalt gliedern die Aggregatzustände in Modifikationen. Bei den Kristallen sind es solche des Polymorphismus. Es lassen sich dabei Polytypie (Modifikationen mit gleich dimensioniertem Elementarkörper und gleicher Anzahl der darin enthaltenen Atome aber verschiedener Gruppierung), homöomere Modifikationen (z. B. α-, β-Quarz; α-, β-Borazit, die ohne Einsturz des Feinbaus ineinander überführbar sind) und allomere Modifikationen (die im Feinbauvolumen und inneren Gefüge wesentlich abweichen) unterscheiden. Für diese Gruppe sind Anatas, Rutil und Brookit (alle drei TiO_2), sowie Diamant und Graphit gute Beispiele[1]).

VI. Allgemeine tektonische Gliederung des Feinbaues der Kristalle.

Wie in der Schreibweise chemischer Formeln etwa Hg; $NaCl$; $(NH_4)Cl$; $(C_6H_4)(COOH)(NH_2)$ sich die chemische Einheit und ihre Gliederung heraushebt, so wird man auch im feinbaulichen Kristallschema insbesondere versuchen müssen, entsprechende Radikale aufzufinden. Andrerseits ist nicht zu verkennen, daß die kinetischen Einheiten bei der Errichtung höherer chemischer Komplexe wie bei der Aggregierung von Atomen zum Molekül und somit wohl auch zur Kristalleinheit feinbaulich unkenntlich oder sogar verbraucht werden können. So ist es ja z. B. bei der Bildung eines Moleküls H_2 aus seinen Atomen. Man kann in den figürlichen Schematen nicht mehr demonstrieren, welches der beiden Elektronen vorher mit einem bestimmten Kern atomistisch zusammengehörte. Daher wird man von vornherein sich auch nicht auf eine starre Auffassung des Feingefüges der Kristalle festlegen, sondern in der riesigen Fülle der chemischen Umstände mannigfache Abstufungen erwarten. Die Annahme eines etwa rein atomistischen oder eines reinen Koordinationsbaues sind voraussichtlich zu allgemein.

Bekanntermaßen tritt die gesuchte Gliederung in den Baugruppen (geometrischen Radikalen oder Leptylen) der Strukturschemata oft deutlich heraus; solche knäuelartige Anhäufungen haben gelegentlich selbst Molekelcharakter. So beim TiO_2 vom Anatas und Rutil. Insbesondere werden manche Konstitutionen organischer Körper im Kristallfeinbau zur Geltung kommen. Unterstützt wird die Erkenntnis solcher mehr oder minder selbständiger Leptyle durch Betrachtung der Spaltbarkeit, die planen Baulücken folgt und keine starken chemischen Bindungen durchschneidet (E. Schiebold), der Zwillingsgleichung (A. Johnsen) und der selektiven Reflexion im Ultrarot (Cl. Schäfer). Man wird darnach eine Mannigfaltigkeit von Kristallgittern zu unterscheiden haben: Atomgitter, Atomionengitter, Radikalgitter und Molekelgitter, denen noch

1) Enantiomorphe Ausbildungen, wie Rechts- und Linksquarz haben im Gegensatz zu verschiedenen Modifikationen gleichen Energieinhalt, sind also unter jedem Wechsel der Umstände von gleicher Stabilität, mithin nicht ineinander überführbar, und stellen wahre Beispiele lediglich physikalischer Isomerie dar.

die gemischten Gitter (z. B. Kalkspat, Zeolithe) zuzufügen sind. Wie die Verhältnisse jeweils im einzelnen liegen, müssen röntgenographische Untersuchungen feststellen; eine Überraschung ist z. B., daß der Olivin (Mg_2SiO_4) nicht Mg und (SiO_4)-Leptyle aufweist, sondern ein $MgO \cdot MgO \cdot SiO_2$-Gitter vorstellt (L. Berndt).

VII. Zusammenhang der Feinbauteile bei Mischkristallen.

In den Mischkristallen vikariieren Atome bzw. Atomgruppen im Feinbau je nach ihrer Formähnlichkeit (die mit der Temperatur oder dem stofflichen Felde wechselt) in mehr oder minder weitgehendem Maße (Mischungslücken). Es handelt sich also um regelmäßige Verkettung wie bei chemischen Verbindungen. Andererseits folgt ihre Zusammensetzung praktisch dem Wandel der Verhältnisse in stetiger Weise, also wie bei Mischungen, d. h. indes, in Wirklichkeit vollzieht sich die Quantelung atomistisch, also in sehr kleinen Sprüngen. Somit erscheinen die Mischkristalle als bedeutsame Überbrückungen des Begriffes der chemischen Verbindungen und der Gemische. Es lassen sich diese Vorstellungen sogar ausdehnen auf die gesetzmäßigen Verwachsungen ungleichartiger kristallisierter Stoffe etwa von Jodkalium und dem Glimmersilikat oder andere orientierte Zusammenhänge, bei denen die Vermischung bis zur kolloidalen Feinheit geht.

VIII. Morphotropie und Isotypie.

Die Änderung einer Aggregierung durch chemische Substitution deutet sich in der Wandlung der Kristallgestalt an, die von Schülern des Vortragenden unter seiner und E. Schiebolds Leitung am Eisenkies ($FeSS$) und Kobaltglanz ($CoAsS$), sowie am Olivin [$(Mg, Fe)_2SiO_4$] feinbaulich verfolgt ist (M. Mechling, L. Berndt). Ebenso wurde im Leipziger Mineralogischen Institut durch H. Espig röntgenographisch erforscht, welche Veränderungen der Feinbau von Kohlenstoff (als Diamant) und von Silizium erfährt, wenn diese Elemente sich zur chemischen Verbindung CSi (Karborund) zusammenfinden. Es tritt deutlich heraus, daß Stabilitätsmomente ausschlaggebend sind. Gewisse Bautypen, wie sie ja schon in den Kristallsystemen, Kristallklassen vorliegen, erscheinen hier in bestimmten miteinander in einfachem morphologischen Zusammenhang stehenden Formengruppen unbekümmert um die spezielle chemische Zusammensetzung, insbesondere bei einfach aufgebauten Stoffen, wie Elementen, Oxyden, Sulfiden u. a. Die Kristallsysteme und Kristallklassen sind allgemeine, die Formengruppen spezielle Fälle der Isotypie. Sie hat auch im feinbaulichen Sinne ihre Bedeutung als Stabilitätsmoment. (Vgl. das häufige Auftreten von flächenzentrierten würfeligen Elementarkörpern, von Tetraedom und tetraederartigen Gruppierungen, die Verwandtschaft des Steinsalz- und Kalkspatbaus, die Beziehung der Elektronenzahl von Edelgasen zu isometrischen Kristallformen u. a. m.)

IX. Kristallwachstum, Kristallauflösung und chemische Umsetzung kristalliner Systeme.

Die gewissermaßen biologische Betätigung der Anisotropie der Materie und ihres Strebens nach Gleichgewicht bei Störung der Isodynamostasie bekundet sich bei den Kristallen wiederum vorbildlich in den Erscheinungen des Wachstums, der Auflösung und der chemischen Umsetzungen.

Das Wachstum ist auf die Wirkung des sich zwischen Kristall und Umgebung einstellenden leptonischen Feldes zurückzuführen. Die einfachen Annahmen Nigglis, daß die Wachstumsgeschwindigkeiten proportional der Dicke der valenzmäßig ungesättigten Oberflächenzone unter den verschiedenen Kristallflächen zu setzen seien, ist als Arbeitshypothese ein guter Schritt voran. Allerdings wird hier mit anziehenden und abstoßenden, richtenden Kräften in Komplexwirkung aller beteiligten (auch in der Lösung befindlichen) Partikeln zu rechnen sein, sonst wäre keine Möglichkeit gegeben, den so auffälligen Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristallgestalt zu erklären. Der Wirkungsbereich um jedes Teilchen erstreckt sich bei diesem Vorgange sicherlich nicht nur auf seine nächsten Nachbarn, sondern in einer allerdings noch nicht sicher bekannten Art der Abklingung auch auf seine weitere Umgebung. Im Streben nach Gleichgewicht wird jeweils eine bestimmte Kristalltracht als Stabilitätsform des anisotropen Wachstumsvorgangs erreicht. Im übrigen ist es von großem Interesse, daß sich der Aggregationszwang des Wachstums nicht nur zwischen Kristall und Lösung, sondern auch zwischen Kristall und seinesgleichen geltend macht. Trotz der Starrheit des Materials waltet das Bestreben, sich zu größeren Individuen zusammenzuscharen, also die Raumgitter benachbarter Einheiten im Akte der Sammelkristallisation parallel zu richten und aneinander zu gliedern (erhitztes Flußeisen, Platin, Wolfram, Marmorisierung von Kalkstein usw.).

Die Erscheinungen der Kristallauflösung entsprechen denen des Wachstums; ihre Vektorfiguren sind in den Hauptzügen konform. Im übrigen trifft auch die Analogie zu, daß es

sich je nach Art des stofflichen Feldes um eine jeweils bestimmte Wechselwirkung zwischen Kristall und seiner Umgebung handelt. Recht anschaulich zeigt das eine Arbeit von Burckhardt am Anhydrit; das Mineral liefert je nach dem Lösungsmittel verschiedene Lösungskörper. Die gerichtete Wechselwirkung zwischen Kristall und dem ihn umgebenden und von außen nach innen zerstörenden Medium führt zu einem Gleichgewichtskörper bestimmter kristallographischer Form, die sich bei Weiterauflösung bis zur Unsichtbarkeit konform verkleinert.

Ganz entsprechend vollziehen sich die chemischen Umsetzungen als Akte anisotroper und nach Gleichgewicht strebender Kräfte bei kristallinen Systemen, wie z. B. die mikroskopische Betrachtung beim Aufschluß von Silikaten, wie Turmalin, an jedem Kristallindividuum zeigt, wenn es in die schickliche Kugelform gebracht wird. In besonders beachtenswerten Fällen vollziehen sich chemische Umsetzungen an kristallinen Systemen unter Erhaltung ihres feinbaulichen Charakters (Kristallab- und -umbau). Es lassen sich dann, so bei Brucit, Zeolithen, Glimmern u. a., die Kristalle förmlich wie Organismen chemisch-anatomisch präparieren, indem z. B. ohne Einsturz des Kristallgebäudes Wasser aus $Mg(OH)_2$ oder dem Hydrosilikat des Zeoliths oder sogar sämtliche basische Stoffe entfernt werden. Ausschlaggebend für solche und andere chemische Änderungen ist die feinbauliche Konstruktion, die mehr oder minder abschirmend wirken kann und so die Erhaltung von geometrischen Radikalen im Kristallbau begünstigt.

Einen Analogieanhalt für den Feinverlauf chemischer Reaktionen an Kristallen geben die Beobachtungen des Umbaus von Modifikationen, etwa am Quarz. Man erkennt an der Veränderung der Brechungsexponenten des β-Quarzes einen besonders kräftigen Absturz der Zahlenkurve nahe vor dem Umschlage, wohl zum Zeichen, daß sich zunächst ein Spannungszustand feinbaulicher Deformation einstellt, der sich mehr und mehr verstärkt und schließlich durch die nun schnell verlaufende Reaktion ausgelöst wird.

Nach solchen und manchen anderen Erfahrungen an kristallinen Stoffen wird man sich vorstellen dürfen, daß auch die chemischen Reaktionen zwischen Einzelmolekülen durch das Vorspiel eines mehr oder minder entwickelten prächemischen Aktes eingeleitet werden, der sich als Spannungsdeformation des Baus der Partikel kennzeichnet; ihm folgt die ruckweise Auslösung und Einstellung zu neuer chemischer Stabilität. Eine schwer prächemisch deformierbar leptonische Art, wie sie z. B. bei rund um einen Atomkern wohl nach kristallographischer Isodynamostasie verteilten Elektronen anzunehmen ist, macht eine Nichtgeneigtheit zu chemischen Umsetzungen verständlich, so bei Edelgasen die Nullwertigkeit. Körper, welche zwar prächemisch kräftig auf andere einwirken, aber wegen zu geringer eigener feinbaulicher Beeinflußbarkeit sich nicht chemisch umsetzen, spielen die Rolle von Katalysatoren.

Diskussion.

Kohlschütter weist auf von ihm erhaltenes Beobachtungsmaterial hin, in welchem eine weitere Stufe im gesetzmäßigen Ab- bzw. Umbau von Kristallen zutage tritt. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Reaktion zu dispersen Produkten regelmäßiger Beschaffenheit führt deren Teilchen in der Form des ursprünglichen Kristalls zusammengehalten werden, aber bereits soweit voneinander gelockert sind, daß sie sich ohne weiteres zu kolloiden Lösungen entsprechender Dispersität zerteilen lassen. Eine derartige Pseudomorphose entspricht Zuständen, die umgekehrt als Vorstufen bei der Sammelkristallisation entstehen können. Teilchen sind orientiert, ohne dem Raumgitterverband eingefügt zu sein.

W. Lenz (Rostock), Beitrag zum Verständnis der magnetischen Erscheinungen in festen Körpern.

Die festen paramagnetischen Salze zeigen überraschenderweise die gleiche Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität X wie die paramagnetischen Gase, d. h. es gilt das Curiesche Gesetz $X \cdot T = \text{const.}$ Kamerlingh-Onnes und Oosterhuis haben die Gültigkeit dieses Gesetzes bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs an einer Reihe von Salzen hohen Kristallwassergehalts mit großer Genauigkeit bestätigt gefunden. Wir haben es zweifellos dabei mit einer ganz elementaren Gesetzmäßigkeit zu tun, und es dürfte hier der Schlüssel zum Verständnis der viel verwickelteren ferromagnetischen Erscheinungen liegen, für die das sogen. Weisssche Eigenfeld ja immerhin nur rein phänomenologische Fingerzeige bietet.

Die beiden bisherigen auf Weiss zurückgehenden Erklärungsversuche des Curieschen Gesetzes bei festen paramagnetischen Körpern müssen als durchaus unzulänglich bezeichnet werden. Der eine geht bekanntlich von der gänzlich verfehlten Vorstellung aus, daß die Moleküle im Kristall ebenso frei drehbar seien wie im Gas, und es muß in Verwunderung versetzen, daß dieser Gedanke, an-

gesichts unserer heutigen Kenntnis des Kristallbaues bis in die letzte Zeit in der Literatur hat diskutiert werden können. Bei dem zweiten beachtenswerteren Erklärungsversuch geht Weiss[1]) von der Vorstellung aus, daß die Elementarmagnete nur Schwingungen um feste Gleichgewichtslagen ausführen. Er gelangt so zwar tatsächlich zum Curieschen Gesetz, doch zeigte Stern[2]) kürzlich, daß das Ergebnis seiner Rechnung mit seinen Voraussetzungen nicht im Einklang ist, wie dies auch ohne Rechnung leicht eingesehen werden kann; es ist damit nur eine schwach temperaturabhängige Suszeptibilität verträglich.

Zum Zustandekommen des Curieschen Gesetzes scheint also die Annahme freier Drehbarkeit der Magnete unerläßlich zu sein; und da das Kristallgefüge eine freie Drehung der Moleküle verbietet, so wird man eine freie Drehbarkeit der Atome denken. Aber auch diese Annahme ist mit unserer Auffassung der Kristallstruktur unverträglich, indem wir mit Born annehmen müssen, daß die Symmetrie des Kristalls schon in derjenigen des Atoms seiner Struktur und räumlichen Lage nach vorgebildet ist.

Daher möchte ich dem Begriff der freien Drehbarkeit eine abgeänderte Fassung geben, die mir durch die Weissschen Beobachtungen an Magnetit und Pyrrhotin nahegelegt scheint, und die den Erfordernissen der Kristallstruktur angepaßt ist. Bekanntlich gehört es zum Kristallzustand der genannten Mineralien, daß sie spontan gesättigt magnetisiert sind. Durch angelegte äußere Felder ist es praktisch zwar nicht möglich, diese Magnetisierung dem Betrage nach merklich zu verändern, doch kann ihre Richtung geändert werden, indem bei Magnetit der Kristallsymmetrie entsprechend ein Umklappen um je 90°, bei Pyrrhotin um je 60° beobachtet wird[3]). Für die Richtung der elementaren Magnete gibt es also jeweils mehrere kristallsymmetrisch bestimmte gleichwertige Lagen[4]), und man wird annehmen dürfen, daß im allgemeinen zu jeder Lage zumindest noch die entgegengesetzte gleichberechtigt ist. Wenn man also auch die freie Drehbarkeit der Elementarmagnete leugnen muß, so ist aus Obigem doch zu entnehmen, daß sie die Fähigkeit besitzen, umzuklappen. Ich möchte zeigen, daß diese Voraussetzung genügt, um das Curiesche Gesetz zu erklären.

1) C. R. **156**, 1674, 1913.

2) Zeitschr. f. Physik **1**, 147, 1920; vgl. insbesondere auch die dort befindlichen Literaturangaben.

3) P. Weiss, Journ. de Phys. S. 435, 1896 und S. 469 u. 829, 1905.

4) Man denke z. B. an die kubischen Atome.

Zu diesem Zweck denken wir uns zunächst idealisierend einen Stabmagneten vom magnetischen Moment μ an eine Gleichgewichtslage derart gebunden, daß seine potentielle Energie W für die Winkel α und $\pi-\alpha$ der Abweichung von der Nullage denselben Wert hat. Der in thermischer Wechselwirkung mit seiner Umgebung gedachte Magnet wird dann Schwingungs- und Umklappbewegungen ausführen und unabhängig von der Form von $W(\alpha)$ wegen der vorausgesetzten Symmetrie der Bindung die Lagen α und $\pi-\alpha$ gleich oft anzunehmen, d. h. einen verschwindenden zeitlichen Mittelwert des magnetischen Moments ergeben. In quantenmäßiger Behandlungsweise werden bestimmte Winkel α ausgezeichnet sein, unter ihnen auf jeden Fall $\alpha = 0$ und $\alpha = \pi$. Besitzt W in den Zwischenlagen große Werte, wie man im Hinblick auf die Kristallstruktur annehmen muß, so werden diese Lagen sehr selten erreicht, die Umklappung geschieht also sehr selten, und der Magnet befindet sich fast ausschließlich in den beiden ausgezeichneten Lagen, und zwar durchschnittlich gleich lange in jeder derselben. Mit Anlegung eines äußeren Magnetfeldes H, das der Einfachheit halber die Richtung der Nullage haben möge, verschwindet jedoch diese Gleichberechtigung, und man hat nach dem Boltzmannschen Satz bei der Temperatur T ein resultierendes mittleres magnetisches Moment μ des Stabmagneten:

$$\bar{\mu} = \mu \cdot \frac{e^a - e^{-a}}{e^a + e^{-a}}; \quad a = \frac{\mu H}{kT}.$$

Für hinreichend kleine Werte von a geht dies über in

$$\bar{\mu} = \frac{\mu^2 H}{kT},$$

d. h. wir erhalten das Curiesche Gesetz. Offenbar wird hierin nur der Zahlenfaktor geändert, wenn man den Kristallsymmetrien entsprechend 6 (Würfel) oder mehr gleichberechtigte Lagen zuläßt. Es möge nochmals darauf hingewiesen werden, daß unser Ergebnis unabhängig von der Häufigkeit der Umklappungen ist und nur voraussetzt, daß die mittlere Verweilzeit des Atoms, mit dem ja ein Elementarmagnet fest verbunden zu denken ist, in jeder der Lagen klein ist gegenüber der Beobachtungszeit.

Daß überhaupt Umklappbewegungen der Atome im festen Körper stattfinden, ergibt sich aus der bei der Selbst- und Fremddiffusion beobachteten Tatsache des Platzwechsels benachbarter Atome. Wir müssen uns die Auffassung bilden, daß im festen Körper bei jeder Temperatur partielle Schmelzvorgänge stattfinden, davon herrührend, daß zufällig an

einer Stelle eine große Energieanhäufung entsteht. Indessen sind diese Vorgänge sehr stark temperaturabhängig und können bei den in Frage kommenden tiefen Temperaturen wohl praktisch als verschwunden angesehen werden. Doch wird beim Platzwechsel offenbar das Schmelzen eines ganzen Elementargebiets verlangt[1]), und es ist nicht unwahrscheinlich, daß die viel einfacheren Umklappvorgänge selbst bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes in den untersuchten Salzen hohen Kristallwassergehalts noch in genügender Häufigkeit auftreten. Bei zunehmender Verlangsamung der Umklappungen muß eine Verzögerung in der Einstellung des mittleren magnetischen Moments, also der Suszeptibilität, erfolgen, und es wäre interessant zu wissen, ob bei den tiefsten Temperaturen der Versuche von Kamerlingh-Onnes und Oosterhuis nicht schon Andeutungen solcher Verzögerungen beobachtet werden können.

Bei den ferromagnetischen Körpern ist neben der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität vor allem die Tatsache der spontanen Magnetisierung zu erklären, wie sie bei Magnetit und Pyrrhotin beobachtet wird. (Der unmagnetische Zustand gewöhnlichen Eisens ist nach Weiss durch mikrokristalline Unordnung vorgetäuscht.) Nimmt man an, daß im ferromagnetischen Körper die potentielle Energie eines Atoms (Elementarmagnets) gegenüber seinen Nachbarn in der Nullage eine andere ist als in der π-Lage, so entsteht eine natürliche zum Kristallzustand gehörige Gerichtetheit der Atome und daher spontane Magnetisierung. Die magnetischen Eigenschaften der Ferromagnetika werden dadurch auf nichtmagnetische Kräfte zurückgeführt in Übereinstimmung mit der Auffassung von Weiss, der durch Rechnung und Versuch überzeugend dargetan hat, daß das von ihm eingeführte und die Verhältnisse in großen Zügen gut darstellende Eigenfeld nichtmagnetischer Natur ist. Es ist zu hoffen, daß es gelingt, auf dem angedeuteten Weg die Eigenschaften der Ferromagnetika zu erklären.

1) Der Temperaturverlauf der Platzwechselkonstante scheint hierfür zu sprechen.

W. Pauli jr. (München), **Quantentheorie und Magneton.**

§ 1. Bohrsches und Weißsches Magneton.

Wie schon seit langem bekannt, besteht zwischen der Quanthentheorie des Magnetismus und den Beobachtungen die folgende Diskrepanz. Theoretisch ist zu fordern, daß das gesamte Impulsmoment $\mathfrak{N}$ der Elektronen eines Atoms oder Moleküls ein Multiplum von $\frac{h}{2\pi}$ ist:

$$\mathfrak{N} = \frac{nh}{2\pi}. \tag{1}$$

Das magnetische Moment μ ergibt sich daraus durch Multiplikation mit der halben spezifischen Ladung η des Elektrons:

$$\mu = \frac{1}{2}\eta\mathfrak{N} = n\cdot\frac{\eta h}{4\pi}. \tag{2}$$

Die magnetischen Momente pro Mol bzw. Grammatom müssen deshalb für alle Substanzen Multipla einer bestimmten Einheit sein, die wir Bohrsches Magneton nennen wollen. Sie ist gegeben durch

$$\mu_B = \frac{\eta h}{4\pi} L \tag{3}$$

(L = Loschmidtsche Zahl für das Mol). Ihr numerischer Wert ist 5584 C.G.S.-Einheiten. Weiß[1]) dagegen faßte seine Versuchsergebnisse dahin zusammen, daß zwar tatsächlich alle magnetischen Momente Multipla einer bestimmten Einheit seien, diese aber den Betrag habe 1123,5; das „Weißsche Magneton" hat hiernach einen fast genau fünfmal kleineren Wert als das Bohrsche Magneton.

Zur Beurteilung dieses Ergebnisses möchten wir zunächst die Aufmerksamkeit auf folgende Umstände lenken. Erstens haben sich Unterschreitungen des Bohrschen Magnetons nur bei ferromagnetischen festen Körpern und tiefen Temperaturen gezeigt. Gerade in diesem Fall sind solche Unterschreitungen aber leicht verständlich, wenn man entgegen Weiß annimmt, daß bei der Sättigungsmagnetisierung die magnetischen Achsen im Gitter nicht alle parallel gerichtet sind. Zweitens treten in Lösungen oft sehr große Abweichungen von der Ganzzahligkeit auf, und drittens scheint die Meßgenauigkeit nicht genügend groß zu sein, um die Ganzzahligkeit der Magnetonenzahl sicher nachzuweisen, wenn diese, wie bei den meisten Substanzen, Werte zwischen 10 und 30 annimmt. Wir sind deshalb sehr geneigt, dem Weißschen Magneton keine Realität zuzuschreiben.

Wenn man aber die größere Bohrsche Einheit zugrunde legt, ist die Meßgenauigkeit vollständig ausreichend, um die Frage nach der Ganzzahligkeit der Magnetonenzahlen zu entscheiden und es bleibt die Frage bestehen: Warum sind die gemessenen Zahlen nicht Multipla des Bohrschen Magnetons? Nun erfordert der Magnetismus des festen Aggregat-

1) Diese Zeitschr. **12**, 935. 1911.

zustandes, da die Atome hier nicht frei drehbar sind, eine besondere Theorie, die den Gegenstand des Vortrages von Herrn Dr. Lenz gebildet hat und auf die jetzt nicht weiter eingegangen werden soll. In Lösungen andrerseits werden die Verhältnisse durch das Vorhandensein des starken elektrischen Feldes der Wasserdipole, eventuell durch Bildung von Hydraten und Solvaten sehr kompliziert. Wir wollen also im folgenden bloß den Paramagnetismus von Gasen betrachten. Die einzigen der vielen untersuchten Gase, die sich als paramagnetisch erwiesen haben, sind O_2 und NO. Weiß und Piccard[1]) weisen auf Grund ihrer Messungen dem NO 9, dem O_2 14 Magnetonen zu. Auf die Bohrsche Einheit umgerechnet, gibt das für NO

$$p = 1{,}8,$$

für O_2

$$p = 2{,}8$$

Magnetonen. Die Messung von Sone[2]) an Sauerstoff gibt einen übereinstimmenden Wert. Es ist nun unsere Aufgabe, diese Zahlen theoretisch zu deuten.

§ 2. Der Zahlenfaktor der Langevinschen Formel.

Wir bemerken vor allem, daß für die Berechnung des magnetischen Momentes μ aus der beobachteten Suszeptibilität χ die Langevinsche Formel wesentlich ist. Wenn wir statt der Suszeptibilität den Molmagnetismus χ_m einführen, lautet sie

$$\chi_m = \frac{\mu^2}{3RT}, \tag{4}$$

also

$$\mu = \sqrt{3RC}, \tag{5}$$

wenn $C = \chi_m T$ die beobachtete Curiesche Konstante der Substanz ist. Der Zahlenfaktor $\frac{1}{3}$ kommt auf folgende Weise zustande. Aus dem Maxwellschen Verteilungsgesetz für die Richtungen der magnetischen Achsen, die wir charakterisieren durch den Winkel ϑ, den sie mit der Richtung des äußeren Magnetfeldes einschließen, folgt nach einfacher Rechnung[3]) für das tatsächlich vorhandene Gesamtmoment $\mathfrak{M}$ pro Mol:

$$\mathfrak{M} = \chi_m H = \mu \cdot \frac{\mu H}{RT} \cdot \overline{\cos^2 \vartheta}, \tag{6}$$

wenn wir Glieder mit höheren Potenzen von H vernachlässigen. Kann nun ϑ kontinuierlich alle Werte annehmen, dann ist $\overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{1}{3}$, und man kommt zum Langevinschen Zahlenfaktor. Nach der Quantentheorie ist dás jedoch nicht der Fall, vielmehr kann $\cos \vartheta$ nur die rationalen Werte

$$\cos \vartheta = \pm \frac{k}{n}, \quad k = 1, 2, \ldots n \tag{7}$$

annehmen. n ist die Quantenzahl des Drehimpulses, und zugleich die Zahl der Magnetonen. Den Wert $k = 0$ haben wir mit Bohr[1]) ausgeschlossen.

Der Mittelwert $\overline{\cos^2 \vartheta}$ wird dann statt $\frac{1}{3}$ für $n = 1$, 1 für $n = 2$ $\frac{5}{8}$, allgemein

$$\overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{1}{3} \cdot \frac{(n+1)(2n+1)}{2n^2}. \tag{8}$$

Der nach (5) berechnete Wert ist also gar nicht das wirkliche magnetische Moment der Substanz. Wir wollen es das scheinbare magnetische Moment nennen und entsprechend auch eine scheinbare Magnetonenzahl p einführen durch die Relation

$$p = \frac{\sqrt{3RC}}{\mu_B} \tag{9}$$

Sie ist nach (6) und (8) als Funktion der wahren Magnetonenzahl n gegeben durch

$$p = n\sqrt{3\overline{\cos^2 \vartheta}} = \sqrt{\frac{1}{2}(n+1)(2n+1)}. \tag{10}$$

Für große n nähert sich p zwar asymptotisch dem Wert n, in Wirklichkeit ist n aber eine kleine Zahl.

§ 3. Moleküle mit Wärmerotation.

Wir haben bei unserer Ableitung stillschweigend vorausgesetzt, daß das Impulsmoment der Elektronen auch der Richtung nach konstant ist, oder besser gesagt, nur durch die Zusammenstöße verändert wird. Bei einatomigen Gasen ist dies sicher der Fall, leider ist aber kein einatomiges, paramagnetisches Gas bekannt[2]). Es wäre von größtem Interesse, die

1) Arch. de Genève **35**, 209, 340, 458, 1913; C. R. **155**, 1234, 1912. Über NO vgl. C. R. **157**, 916, 1913.

2) Phil. Mag. **39**, 305, 1920.

3) Dabei macht man passend von der Bemerkung Gebrauch, daß wegen der Kleinheit der Größe $\frac{\mu H}{RT}$ die Maxwellsche Verteilung $A e^{\frac{\mu H}{RT}\cos\vartheta} d\Omega$ durch $A\left(1 + \frac{\mu H}{RT}\cos\vartheta\right) d\Omega$ ersetzt werden kann.

1) D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, nat.-math. Abt. 8, Raekke IV, 1918, Part. II, S. 75. Vgl. auch die Dissertation von H. A. Kramers, S. 378.

2) Es könnte auch sein, daß die Statistik auf diesen Fall überhaupt nicht angewendet werden darf (vgl. unsere Bemerkung in der Zeitschr. f. Phys. **2**, 201, 1920).

Dämpfe der Alkalimetalle zu untersuchen. Um jetzt schon die Theorie an der Erfahrung prüfen zu können, müssen wir auch Molekülgase mit Wärmerotation in unsere Betrachtungen mit einbeziehen. Hier ist nun die Quantenstatistik in einer viel weniger angenehmen Lage als die klassische Statistik. Dieser ist es nämlich völlig gleichgültig, ob die Richtungen der magnetischen Achsen sich außer bei den Zusammenstößen selbst auch in der Zwischenzeit infolge der Wärmerotation zeitlich verändern oder nicht. Sie führt immer auf das Maxwellsche Verteilungsgesetz und auf den Faktor $\frac{1}{3}$ in der Langevinschen Formel wie es sein muß[1]). Bei der Quantenstatistik hängt jedoch das Ergebnis in gewisser Hinsicht vom Modell ab. Die einfachste Annahme, die man über ein zweiatomiges magnetisches Molekül machen kann, ist die, daß sein magnetisches Moment die Richtung der Verbindungslinie der Kerne (Figurenachse) hat. Wir haben es dann mit einem Kreisel zu tun. Dieser Fall läßt sich vollständig durchrechnen, führt aber zu einem Ergebnis, das der Erfahrung widerspricht. Nicht nur die scheinbare Magnetonenzahl kommt unrichtig heraus, sondern es ergeben sich auch bei tiefen Temperaturen Abweichungen vom Curieschen Gesetz, die nach Messungen an Sauerstoff von Kamerlingh-Onnes und Perrier[2]) nicht vorhanden sind. Wir werden daher umgekehrt annehmen, daß in Wirklichkeit das magnetische Moment auf der Verbindungslinie der Kerne senkrecht steht.

Wenn man über die vorstehende Begründung hinausgehend annimmt, daß dauernd um die Figurenachse kein Impuls vorhanden ist, dann ist aus mechanischen Gründen eine Wärmerotation nur um eine Achse möglich, welche zur magnetischen parallel ist[3]). Die Richtung der magnetischen Achse ist jetzt wieder konstant und ihre Neigung gegen die Feldrichtung daher zu quanteln. Man wird zunächst im Zweifel sein, ob jetzt für die räumliche Quantelung die Quantenzahl des gesamten Drehimpulses oder die des Elektronenimpulses maßgebend ist. Die erstgenannte Annahme läßt sich jedoch nicht konsequent durchführen, denn das gesamte Impulsmoment kann auch Null sein, dann nämlich, wenn das Impulsmoment der Wärmerotation das der Elektronen gerade kompensiert. Machen wir jedoch die zweite Annahme, so werden wir wieder zu der bereits abgeleiteten Formel (10) für die scheinbare Magnetonenzahl geführt. Man sieht hiernach, daß die Begründung dieser Formel für Molekularmodelle noch wesentliche Lücken aufweist.

1) Am Beispiel der Kreiselmoleküle kann man dies im einzelnen rechnerisch verfolgen.

2) Leiden. Komm. 139d, S. 49, Anm. 1.

3) Auf diesen Umstand hat mich schon vor längerer Zeit Herr Prof. Schrödinger brieflich aufmerksam gemacht, wofür ich ihm zu Dank verpflichtet bin.

§ 4. Prüfung durch die Erfahrung. Folgerungen für den Molekülbau.

Wir wenden jetzt also unsere Formel auf den Magnetismus von NO und O_2 an. Es ergibt sich nach (10) für $n = 1$:

$$p = \sqrt{3} = 1{,}732 \quad | \quad \text{beob. } NO \ 1{,}8,$$

für $n = 2$:

$$p = \sqrt{\frac{15}{2}} = 2{,}739 \quad | \quad \text{beob. } O_2 \ 2{,}8.$$

Die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten ist wohl als genügend anzusehen angesichts der Schwierigkeit der magnetischen Messungen. Wir möchten also als gesichertes Ergebnis betrachten: Sauerstoff hat ein zweiquantiges, Stickoxyd ein einquantiges Moment senkrecht zur Figurenachse.

Es drängt sich die Vermutung auf, daß das neutrale O-Atom ein einquantiges Moment besitzt und im Molekül O_2 zwei O-Atome in solcher Weise zusammentreten, daß sich ihre Momente nicht kompensieren, sondern addieren. Ferner ist zu vermuten, daß die Atome im NO-Molekül ungeladen sind. Dies wird dadurch nahegelegt, daß die heteropolaren Gase CO, CO_2 diamagnetisch sind. Die Ionen des Sauerstoffes scheinen also kein magnetisches Moment zu haben. Durch eine Untersuchung, ob NO für ultrarotes Licht durchlässig ist oder nicht, ließe sich unsere Vermutung prüfen[1]).

1) Anm. bei der Korr. Herr Geheimrat Rubens war so freundlich, mich darauf aufmerksam zu machen, daß er gemeinsam mit H. v. Wartenberg eine solche Untersuchung ausgeführt hat (Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 796, 1911). Es zeigt sich bei der langwelligen Strahlung der Quecksilberlampe eine Absorption von 12 bis 15 Proz. bei NO. Unsere Vermutung bezüglich NO ist also nicht zutreffend.

P. P. Ewald (München), Abweichungen vom Braggschen Reflexionsgesetz der Röntgenstrahlen.

Es ist erstaunlich, wie die Lauesche Theorie vom Jahr 1912 bis heute allen Anforderungen, die die ungeheuer verfeinerte experimentelle Technik gestellt hat, genügte. Erst in der allerletzten Zeit haben die Präzisionsmessungen in Lund (Stenström, Hjalmar) kleine Abweichungen vom Braggschen Reflexionsgesetz,

einer der Folgerungen aus der Laueschen Theorie, ergeben. Dabei ist der Ansatz der Dipolschwingungen, der in der Theorie von 1912 gemacht wird, dynamisch unmöglich und muß, wie ich in meiner Habilitationsschrift gezeigt habe, durch einen ganz anderen, viel verwickelteren, ersetzt werden. Diese erweiterte Theorie führt u. a. zu der Aussage, daß kleine Abweichungen vom Braggschen Reflexionsgesetz vorhanden sein müssen, welche allerdings erst bei außerordentlich exakten Messungen bemerkbar werden.

Für den Vergleich dieser Abweichungen mit den von Herrn Hjalmar festgestellten verweise ich hier auf Zeitschr. f. Phys. **2**, 332, 1920. Als Ergebnis möchte ich nur angeben, daß der von Herrn Hjalmar gefundene Effekt mit der theoretisch zu fordernden Abweichung in gutem Einklang steht. Die Abhängigkeit von der Ordnung der Reflexion, seine absolute Größe und die Tatsache, daß die Abweichungen bisher nur an Kristallen mit besonders großer Netzebenenentfernung auftraten, läßt sich auf Grund der Theorie einsehen. Mit der Abweichung ist eine endliche Linienbreite verbunden, worüber aber noch keine Messungen vorliegen. Die genaue Theorie ist erforderlich, um Aufschluß über den Intensitätsverlauf innerhalb und beiderseits von der Linie zu geben. Doch fragen wir, ob es möglich ist, direkt physikalisch-anschaulich einzusehen, warum die Linienmitte, also der Ort der besten Ausbildung, von der Lage abweicht, welche durch das Braggsche Gesetz vorgeschrieben wird.

Wir betrachten dazu erst das Kreuzgitterspektrum, das von einer Netzebene ausgesandt wird. Die Huyghenssche Konstruktion zeigt, daß es ein beiderseits der Netzebene symmetrisches Feld ist, das im wesentlichen aus einer Reihe von ebenen Wellen besteht. Unter ihnen befinden sich eine zur einfallenden Welle gleich gerichtete und die durch Spiegelung aus ihr hervorgehende. Ist E die Amplitude der primären, so sei $\varrho E e^{i\chi}$ die gemeinsame komplexe Amplitude jener beiden Wellen. Von den weiteren Wellen des Kreuzgitterspektrums sehen wir ab, unter der Annahme, daß sie nicht durch phasengleiche Anhäufung in ihrem Lauf durch den Kristall verstärkt werden. Der Faktor $e^{i\chi}$ ist zugefügt, weil die Phase der von der Netzebene ausgehenden Wellen nicht die gleiche zu sein braucht, wie die der einfallenden Welle. Durch Energiebetrachtung läßt sich ein Zusammenhang zwischen Reflexionsvermögen ϱ und Phase χ der austretenden Welle gewinnen. Da nämlich die Energie der einfallenden Welle sich in der durchgelassenen und der reflektierten wiederfinden muß, muß für die komplexen Amplituden dieser Wellen gelten:

$$E^2 = |E + \varrho E e^{i}\chi|^2 + |\varrho E e^{i}\chi|^2.$$

Hieraus folgt:

$$\cos\chi = -\varrho.$$

Nun ist das Reflexionsvermögen ϱ der einzelnen Netzebene klein gegen 1, und so sind die von der Netzebene kommenden Wellen um etwas mehr als 90° gegen die einfallende in der Phase versetzt. Außerdem sehen wir aus der Huyghensschen Konstruktion, daß im cm^2 der Wellenfläche um so mehr Kugelwellen zusammenfließen, je schräger die Welle ausgesandt wird. Wir werden deshalb

$$\varrho = \frac{\Delta}{\sin\vartheta}$$

setzen, wo Δ von der Natur der Dipole, der Maschenweite der Netzebene und der Wellenlänge, nicht aber von der Richtung ϑ abhängt. Geben wir in Näherung $e^{i}\chi$ den Wert i, so ist die Amplitude der von der Netzebene ausgehenden Wellen je

$$E\,\frac{i\Delta}{\sin\vartheta},$$

und ein Strahl von der Amplitude E des Primärstrahls wird nach Durchgang durch die Netzebene eine Amplitude haben

$$E\left(1 + \frac{i\Delta}{\sin\vartheta}\right) \sim E\cdot e^{\frac{i\Delta}{\sin\vartheta}}.$$

Die Welle erleidet an jeder Netzebene einen Phasensprung.

Welches wird unter Berücksichtigung dieses Umstandes die Richtung sein, in welcher die von aufeinanderfolgenden Netzebenen reflektierten Strahlen sich maximal verstärken? Der Phasenunterschied beträgt nicht mehr wie bei der gewöhnlichen Braggschen Betrachtung

$$e^{2\pi i\frac{2d\sin\vartheta}{\lambda}},$$

sondern

$$e^{2\pi i\frac{2d\sin\vartheta}{\lambda} + 2i\frac{\Delta}{\sin\vartheta}},$$

wegen des zweimaligen Durchganges der einen Welle durch die obere Netzebene. Maximale Verstärkung beider und somit aller reflektierten Strahlen tritt ein, wenn

$$\frac{2d\sin\vartheta}{\lambda} + \frac{\Delta}{\pi\sin\vartheta} = \text{einer ganzen Zahl } n$$

ist. Bedeutet ϑ_0 den Winkel der Braggschen Formel:

$$\frac{2d\sin\vartheta_0}{\lambda} = n,$$

so gibt Entwicklung nach der kleinen Differenz $\vartheta - \vartheta_0$

$$\frac{2d}{\lambda}\cos\vartheta_0(\vartheta-\vartheta_0)=-\frac{\Delta}{\pi\sin\vartheta_0}$$

oder

$$\vartheta-\vartheta_0=-\frac{2d}{\lambda}\frac{\Delta}{\pi}\frac{1}{n^2}\operatorname{tg}\vartheta.$$

Diese Betrachtung liefert bei festem λ die richtigen Abweichungen von der Braggschen Formel und deckt die physikalische Ursache der Verschiebung auf in dem Phasensprung beim Durchtritt durch die einzelne Netzebene.

Die endliche Linienbreite hingegen läßt sich nur erklären, wenn nicht nur die geometrische Bedingung für günstigste Interferenz aufgesucht, sondern auch die gegenseitige Beeinflussung der Netzebenen berücksichtigt wird. Dies ist auch erforderlich, um über die interessante Intensitätsverteilung Aufschluß zu gewinnen, welche dann vorhanden ist, wenn außer dem primären und reflektierten noch ein weiterer Interferenzstrahl auftritt (vgl. die Diskussionsbemerkung von Wagner zum Vortrag Hertz).

Diskussion.

Laue: Es ist mit Freude zu begrüßen, daß Herrn Ewalds Theorie nunmehr durch die Präzisionsmessungen auch für die experimentelle Forschung bedeutungsvoll wird.

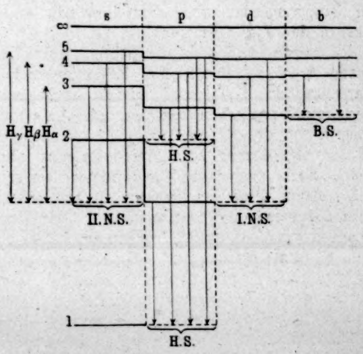
Debye: Wissen Sie vielleicht Genaueres über den Übergang in die gewöhnliche Reflexion, welcher mit zunehmender Wellenlänge auftreten muß?

Ewald: Hierüber kann ich ohne nähere Rechnung keine Auskunft geben. Aus dem Bündel von Interferenzstrahlen, die von einem einfallenden Röntgenstrahl abgespalten werden, legen sich bei zunehmender Wellenlänge mehr und mehr an den Rand des Kristalls an und degenerieren zu inhomogenen Wellen. Deren Einfluß muß in dem fraglichen Grenzgebiet mitberücksichtigt werden, während für optische Wellen ihre Intensität so gering ist, daß sie vernachlässigt werden können.

A. Sommerfeld (München), Schwebende Fragen der Atomphysik.

Schwebende Fragen der Atomphysik gibt es mehr als Fragen, die sich gesetzt haben und durch Beantwortung geklärt sind. Die Quelle, aus der Antworten von hinreichender Präzision zu schöpfen sind, ist bekanntlich die Spektroskopie, für das Atom die der Serien- und Röntgenspektren, für die Molekel die der Bandenspektren. Ich möchte zunächst ein spektroskopisches Schema aus der zweiten Auflage meines Buches „Atombau und Spektrallinien" vorführen, an das sich solche Fragen und Antworten anschließen.

1. Wasserstoff- und Wasserstoffunähnliche Spektren. Wir wissen, daß die Emission einer Spektrallinie auftritt beim Übergange des Atoms aus einem höheren in ein tieferes Energieniveau. Die ausgestrahlte Frequenz ist proportional der Energiestufe. Die Energiestufen ordnen sich in verschiedene Treppen oder Reihen, die wir als die scharfe Reihe, Hauptreihe, diffuse Reihe, Bergmannreihe (s, p, d, b) bezeichnen. Sie haben alle unendlich viele Stufen und endigen alle im Energieniveau ∞, welches der unendlichen Entfernung vom Atom entspricht. Die Stufennummer bedeutet die Quantenzahl m. Diese zerlegt sich in zwei Quantenzahlen, eine feste „azimutale" und eine variable „radiale", $m = n + n' \cdot n$ ist der Reihe nach gleich 1, 2, 3, 4 für die s-, p-, d-, b-Reihe



Die Figur zeigt maßstäblich die Gesamtheit der Energiestufen von Na. (Die von Herrn J. Franck in seinem allgemeinen Vortrage benutzten Schemata geben dasselbe, zum Teil in noch übersichtlicherer Form. Was in meinen Augen für die hier gewählte Darstellung spricht, ist nur der Umstand, daß hier die Energiedifferenzen unter dem uns geläufigen Bilde von Höhenunterschieden erscheinen.) Die Linienemissionen führen stets von einer höheren zu einer niederen Stufe, und zwar wegen des Auswahlprinzips in der Regel von einer höheren Stufe der einen Treppe nach einer niederen Stufe einer benachbarten Treppe. Um diese Übergänge einzeichnen zu können, sind einzelne Energiestufen nötigenfalls nach rechts und links punktiert verlängert, z. B. die Grundstufe des ganzen Systems, die niederste s-Stufe, nach rechts hin in dem Bereich der p-Treppe. So entsteht die

Hauptserie beim Übergang von irgendeiner p-Stufe nach der niedersten s-Stufe, also von mp nach $1s$ (eine Hauptserie zweiter Art führt von mp nach $2s$); die I. oder diffuse Nebenserie entsteht beim Übergange von einer d-Stufe nach der niedersten p-Stufe, also von md nach $2p$ usw. Die Länge der Pfeile bedeutet allemal die Schwingungszahl der emittierten Linie.

Die Verschiedenheit der Stufenhöhen gleicher Quantenzahl wird bewirkt durch das innere Atomfeld, d. h. durch die Abweichung von dem reinen Coulombschen Felde, hervorgerufen durch die Anordnung und Bewegung der inneratomaren Elektronen. Gehen wir zum Fall des Wasserstoffes über, so wird die im allgemeinen von links nach rechts abfallende Stufenfolge merklich gerade gestreckt; wir haben dann

$$ms = mp = md = mb = -\frac{R}{m^2}.$$

Der Ursprung der sichtbaren Balmerlinien ist links in der Figur vermerkt.

Ich sagte, daß sich die Stufen merklich gerade strecken. Ein kleiner Höhenunterschied relativistischen Ursprungs bleibt auch beim Wasserstoff noch bestehen und gibt Anlaß zur Feinstruktur der Balmerlinien; zu dem bekannten Dublett, dessen eine Linie übrigens theoretisch noch aus zwei Komponenten bestehen muß. Auch diese Feinstruktur ist aus unserer Figur abzulesen: z. B. entsprechen die drei Komponenten von H_α den drei Übergängen: $3d \rightarrow 2p$, $3s \rightarrow 2p$ (erste Dublettlinie) und $3p \rightarrow 2s$ (zweite Dublettlinie). Man erkennt hieraus, daß die Wasserstoff-Feinstruktur der Nichtwasserstoff-Grobstruktur entspricht. Für die Nicht-Wasserstoff-Feinstruktur, also z. B. für die Dubletts der Alkalien, gibt es beim Wasserstoff kein Analogon. Wir müßten uns die p-Stufen der Figur und ähnlich die d-Stufen jede nochmals unterteilt denken, um der Dublettstruktur der Na-Linien im Rahmen unseres Bildes Rechnung zu tragen.

Für die modellmäßige Bedeutung dieser Unterstufen ist bisher noch keine befriedigende Erklärung gegeben. Wir erwarten sie von der Ausführung der Gedanken, die Bohr in seinem Berliner Vortrag (Zeitschr. f. Phys. **2**, Heft 5) gegeben hat. Daß wir es hierbei mit ganz neuen Dingen zu tun haben, zeigt insbesondere der anomale Zeemaneffekt, der an das Vorhandensein einer solchen feineren Unterteilung der Energiestufen gebunden ist.

2. Zur Frage der kubischen Elektronenanordnungen. Die Annahme flacher Ringe, die wir in den ersten Stadien unserer Atombauvorstellungen machten, war gewiß nur eine provisorische. Viel ansprechender ist die Vorstellung der mit Elektronen besetzten Kuben. Wir hoffen, daß es Herrn Landé gelingen wird oder gelungen sein möge, sie als dynamisch möglich zu erweisen. Bei den Alkalien hätten wir also ein äußeres Elektron, welches eine geschlossene kubische Achterschale in verschiedenen Bewegungszuständen umkreist.

Als Beleg für die Realität der Kubenanordnung sind bisher wesentlich nur die Tatsachen der Raumerfüllung (Molekularvolumen und Kompressibilität) herangezogen worden. Ich möchte darauf hinweisen, daß auch die Spektren uns etwas darüber aussagen können.

Wenn wir ein Atomfeld von Ringsymmetrie betrachten, finden wir als Potential desselben

$$V = \frac{e^2}{r}\left(c_1\left(\frac{a_1}{r}\right)^2 + c_2\left(\frac{a_1}{r}\right)^4\right). \qquad (1)$$

Bei dieser Schreibweise sind die Atomfeldkonstanten c_1, c_2 dimensionslos; a_1 bedeutet den Radius des ersten Bohrschen Kreises bei Wasserstoff und ist als Vergleichslänge eingeführt. Setzen wir aber ein Atomfeld von kubischer Symmetrie voraus, so wird $c_1 = 0$ und bleibt als erster Koeffizient der mit r^{-5} behaftete c_2 stehen. Aus dem Atomfeld bestimmen sich die Konstanten der Spektren s, σ; p, π; . . . ., die in die Formeln von Rydberg-Ritz eingehen, und die wir unter dem Symbol a, α zusammenfassen. Der theoretische Ausdruck für diese ist[1])

$$a = \frac{1}{n^3}\frac{E}{e}\left(c_1 + \frac{5}{2}\frac{c_2}{n^4}\left(\frac{E}{e}\right)^2 - \frac{15}{4}\frac{c_1^2}{n^4}\frac{E}{e}\right) \qquad (2)$$

$$R\alpha = -\frac{3}{2}\frac{1}{n^5}\left(c_2\frac{E}{e} - \frac{1}{2}c_1^2\right). \qquad (3)$$

n ist die azimutale Quantenzahl, also z. B. 2 in der Hauptserie, R die Rydbergsche Zahl, E die Ladung des Atomrestes (des Kubus).

Man hätte also die Möglichkeit, indem man die z. B. aus dem Spektrum der Hauptserie entnommenen Werte von a und α benutzt, c_1 und c_2 zu berechnen und zu prüfen, ob $c_1 = 0$ ist, wie es für eine strenge Kubenanordnung sein sollte. Man würde dabei nicht $c_1 = 0$ finden, wie wir aus Folgendem mit einem Schlage sehen.

Wir vergleichen mit dem Spektrum des neutralen Atoms dasjenige des zugeordneten ionisierten Atoms; während für jenes $E = e$ ist, wird für dieses $E = 2e$. Zu Na gehört auf solche Weise Mg^+. Kossel und ich haben in unserer Arbeit über den spektroskopischen Verschiebungssatz, indem wir die Ringvorstellung

1) Leider sind die Vorzeichen in der entsprechenden Gl. (12) meines eingangs zitierten Buches (1. Aufl. S. 506, 2. Aufl. S. 509) falsch und entsprechend der obigen Gl. (2) abzuändern.

zugrunde legten und den Faktor E/e in Gleichung (2) im Auge hatten, behauptet, daß für das ionisierte Atom die Konstante a etwa doppelt so groß sein sollte, wie für das zugehörige neutrale Atom. Die numerische Nachprüfung hat dies inzwischen bestätigt. Unsere Erwartung ist aber nur berechtigt, wenn $c_1 \neq 0$ ist. Verschwindet c_1, so zeigt Gl. (2), daß a für das ionisierte Atom achtmal so groß sein müßte, wie für das neutrale. Davon ist in Wirklichkeit keine Rede.

Wir wollen daraus nicht schließen, daß die Kubenvorstellung falsch sei, sondern nur, daß die Kuben keine regelmäßigen Kuben bleiben. Sie werden durch die Wirkung des äußeren Elektrons verschoben und deformiert und wirken dann zusammen mit dem Kern, als Dipol und Quadrupol, deren Moment vom Abstande des äußeren Elektrons abhängt in die Ferne. Es ist klar, daß diese Glieder der potentiellen Energie zumal in größeren Entfernungen vom Atom mehr ins Gewicht fallen werden, als das eigentliche Kubusglied. Dadurch erklärt es sich, daß der Vergleich von Bogen- und Funkenspektren nicht den Faktor 8 erkennen läßt, sondern sich als Differenzwirkung des Dipol- und Kubus-Beitrages komplizierter verhält.

Bei genauerer Verfolgung dieses Weges scheint es mir möglich, aus den spektralen Atomfeldkonstanten bei Bogen- und Funkenspektren Aufschlüsse nicht sowohl über die Existenz als bei Voraussetzung der Existenz über die feineren Fragen nach der exzentrischen Verschiebung und der Deformation der Kuben zu gewinnen. Die Spektraltafeln würden sich dann auch hier als die eigentlichen Quellenbücher der Atomphysik bewähren.

Diskussion.

Born: Wenn ich Herrn Sommerfeld richtig verstanden habe, berücksichtigt er die Rückwirkung des äußeren Elektrons auf die inneren Elektronen nicht. Aber es ist wahrscheinlich und wird durch die Rechnungen von Herrn Landé über das *He*-Atom nahe gelegt, daß solche Rückwirkungen sehr wesentlich sind. Das äußere Elektron drückt die inneren von sich fort, dadurch entsteht eine Dipolwirkung des inneren Systems. Es kann sein, daß durch diesen Effekt die bei Herrn Sommerfeld fehlenden Glieder 3. Ordnung hervorgebracht werden.

Ernst Wagner (München), Über Spektraluntersuchungen an Röntgenstrahlen.

I. Präzisionsmessung der Quantenkonstante *h*.

In einer früher erschienenen Untersuchung[1]) konnte gezeigt werden, daß die Quantenbeziehung $eV = h\nu$ zwischen der Energie eV des Kathodenstrahls und der im kontinuierlichen Röntgenspektrum ausgestrahlten Maximalfrequenz ν zu einer Messung von h dienen kann, die zu einer Präzisionsmethode entwickelbar ist. Die damals nur ungenügend überwundene Schwierigkeit bestand in der unsicheren Art der Spannungsmessung durch Addition kleiner Teilspannungen. Die Messung der Spannung konnte nunmehr auf völlig sichere Grundlage gestellt werden durch Benutzung eines Hochspannungswiderstandes von ca. 2 Millionen Ohm, der in dankenswerter Weise von der physikalisch-technischen Reichsanstalt (Prof. Schering) zur Verfügung gestellt war. Sein Widerstandswert W war auf $^1/_{10}$ pro Mille genau angegeben. Der Manganindraht war auf 1 m langen Porzellanzylindern von 5 cm Durchmesser in einfacher Lage aufgewickelt. Die Spannungen V (zwischen 7000 und 10 000 Volt) wurden nach dem Ohmschen Gesetz $V = I \cdot W$ bestimmt, indem I nach der Kompensationsmethode mittels eines geeichten Normalelements und eines Präzisionsrheostaten gemessen wurde. Auf diese Weise wurde das bei den eigentlichen Versuchen benutzte elektrostatische Voltmeter geeicht, und zwar im unmittelbaren Anschluß an den Versuch.

Die Wellenlängenmessung wurde wie früher an die durch Siegbahn genau ermittelten Wellenlängen der $K\alpha$-Linie des als Antikathode verwendeten Kupfers angeschlossen. Als Kristall diente Kalkspat, als Gitterkonstante der 100-Fläche wurde der Wert $3{,}029 \cdot 10^{-8}$ cm angenommen. Die Arbeitsmethode war die früher bewährte der Messung von Isochromaten mittels Ionisation. Bei drei Wellenlängen λ wurden folgende Minimumpotentiale V gefunden:

V Volt	λ 10^{-8} cm	h 10^{-29} erg. sek.	Gewicht
8008	1,538	653	3
9990	1,232	653	1
6845	1,794	651	1

Mitttel: $h = 653 \pm 1$.

1) Ann. d. Phys. **57**, 401, 1918.

Hierbei ist für e der Millikansche Wert $4{,}774 \cdot 10^{-10}$ e. s. zugrunde gelegt.

Die Übereinstimmung wiederholter V-Messungen bei derselben Wellenlänge betrug $\pm$ 10 Volt. Die bei verschiedenen Wellenlängen erhaltenen h-Werte stimmen so gut überein, daß ihr Mittelwert auf 2 pro Mille zuverlässig erscheint.

Somit kann vorliegende Methode als eine Präzisionsmethode zur Messung von h gelten, jedenfalls sind die mit ihr erhaltenen Werte die bisher genauesten und direktesten Ermittelungen dieser fundamentalen Konstante.

Die nach der gleichen Methode bisher erhaltenen genauesten Werte sind:

Webster[1])	653 ± 1
Webster und Clark[2])	653 ± 1
Blake und Duane[3])	$655 \pm 0{,}5$
Wagner	653 ± 1

Die Bohrsche Theorie der Spektrallinien führt zu dem Wert: $654{,}5 \pm 1$.

Es ergibt sich hiernach eine vollkommene, innerhalb der Meßfehler liegende, Bestätigung des Bohrschen Wertes.

Zu den Arbeiten der amerikanischen Autoren seien zwei Bemerkungen erlaubt. Erstens fehlt eine Angabe über die Eichung des (stark belasteten) Hochspannungswiderstandes. Ferner war bei Blake und Duane zur Messung der Wellenlänge die Messung des Reflexionswinkels erforderlich. Hierbei ist die genaue Justierung der reflektierenden Kristallfläche in die Drehachse des Spektrometers wichtig. Diese geschah auf optischem Wege an der geschliffenen Oberfläche, nicht — wie nötig — mit Röntgenstrahlen an der wahren Kristallfläche. Beide Flächen können differieren. In diesem Fall wird h immer zu groß gemessen; vielleicht beruht hierauf der große h-Wert bei Blake-Duane.

II. Das kontinuierliche Röntgenspektrum in seiner Abhängigkeit vom Azimut zwischen Röntgenstrahl und Kathodenstrahl.

A. Die Minimumwellenlänge.

Nach W. Wiens Betrachtungen soll die Bremsstrahlung eine Impulsbreite besitzen, die in der Bremsrichtung ihren kleinsten Wert, entgegengesetzt zu der Bremsrichtung („rückläufig") ihren größten Wert annimmt (Dopplereffekt). Versuche über die azimute Härteverteilung der Primärstrahlung haben diesen Gedanken bestätigt. Die wichtige Frage, ob die Minimumwellenlänge im Spektrum eine solche Richtungsabhängigkeit zeigt, wurde durch folgende Versuchsanordnung entschieden:

Das Röntgenrohr (Fig. 1) enthielt die zwei Kathoden K_1 und K_2, die Antikathode A

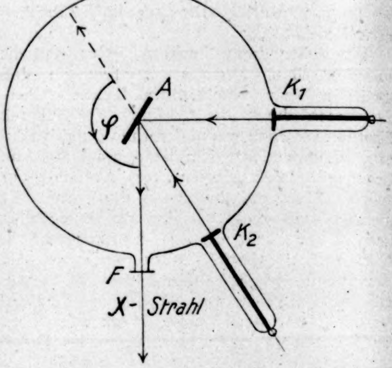


Fig. 1.

(Kupfer) und das Aluminiumfenster F, durch das die untersuchte x-Strahlung austrat, um in ein Braggsches Spektrometer zu gelangen. Die Azimute φ waren 90° (transversale Emission) und 150° (rückläufige Emission).

Um genau den gleichen Strahlenverlauf zu erhalten, wurden mittels eines Magneten die zwei Kathodenstrahlenbrennflecke auf denselben Punkt der Antikathode gelenkt und die Ebene der letzteren symmetrisch zu den beiden Kathodenstrahlrichtungen gestellt (vgl. Fig. 1).

Gearbeitet wurde mit der Isochromatenmethode bei zwei Wellenlängen λ, die an die $K\alpha$-Linien des Kupfers angeschlossen waren. Es ergaben sich folgende Minimumpotentiale V bei den Azimuten 90° und 150°:

λ	V Volt	
10^{-8} cm	90°	150°
1,538	8008	8005
1,232	9990	9990

Nach dieser Tabelle besteht nicht der geringste Einfluß[1]) (innerhalb der sehr

1) Phys. Rev. 1916, p. 599.
2) Proc. Nat. Ac. Sc. 1917, p. 181.
3) Phys. Rev. 1917, p. 624.

1) Vgl. dagegen die abweichenden Resultate von G. Zecher, Ann. d. Phys. 63, 28, 1920.

kleinen Meßfehler) der Emissionsrichtung auf das Minimumpotential bzw. auf die Minimumwellenlänge bei konstantem Potential. Demnach ist auch der h-Wert, getreu seinem universellen Charakter, unabhängig von Dopplerschen Erscheinungen.

Nach den Wienschen Betrachtungen über letztere müßte für die Spannung von ca. 8000 Volt (entsprechend einer Kathodenstrahlgeschwindigkeit von ca. $^1/_5$ Lichtgeschwindigkeit) die Impulsbreite bei rückläufiger Emission um ca. 10 Proz. größer als bei transversaler sein; das würde eine Änderung des Minimumpotentials von ca. 800 Volt bedeuten!

B. Die spektrale Intensitätsverteilung.

Es wurde untersucht, ob schon bei den geringen angewandten Spannungen von ca. 9000 Volt ein Einfluß der Emissionsrichtung im Sinne des Dopplereffektes auf die mittlere Härte der Gesamtstrahlung bestand; ein solcher mußte sich bei unbeeinflußbarer Minimumwellenlänge in der spektralen Intensitätsverteilung äußern in dem Sinne, daß bei rückläufiger Emission das kurzwellige Spektralgebiet eine relativ schwächere Intensität zeigte als bei transversaler Emission.

In Fig. 2 sind die spektralen Intensitätsverteilungen wiedergegeben, die mit dem oben

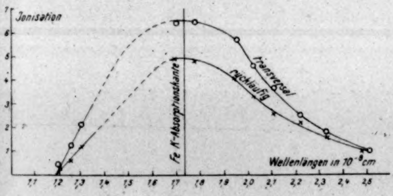


Fig. 2.

beschriebenen Röntgenrohr bei den zwei Azimuten von 90° und 150° bei 10200 Volt gefunden wurden. An den punktierten Teilen der Kurven sind die starken K-Linien des Kupfers zu denken.

Ein Vergleich der Kurven zeigt den Richtungseinfluß deutlich und in der erwarteten Weise: während im langwelligen Gebiet die Intensitäten sich relativ wenig unterscheiden, steigt dieser relative Unterschied immer mehr an bis zur kurzwelligen gemeinsamen Spektralgrenze, wo sich die Intensitäten ungefähr wie 1 : 1,7 verhalten. Dieser Unterschied übertrifft bei weitem alle bisher an spektral nicht zerlegter Strahlung erhaltenen azimutalen Intensitätseinflüsse.

Die rückläufige Gesamtstrahlung erweist sich somit als die im Mittel weichere; und weiter als die bei allen Wellenlängen und daher in ihrer Gesamtintensität schwächere gegenüber der transversalen Strahlung.

Dieses Ergebnis der spektralen Untersuchung wurde erhärtet durch folgende Absorptionsversuche an der Primärstrahlung bei der Spannung von 8800 Volt, die die Linienstrahlung der Kupferantikathode noch nicht anregt.

Wurde einmal der kurzwellige Strahlenanteil nach kräftiger Abfilterung der weichen Bestandteile in Aluminium durch Ionisation (relativ) gemessen, so ergaben sich in den zwei Azimuten folgende Werte:

Harter Strahlenanteil		
	transversal	rückläufig
Ionisation:	160	100

Andererseits konnte vermöge selektiver Absorption der Gesamtstrahlung in einem geeigneten Metallfilm (in unserem Fall: Eisen) der harte Strahlenanteil (links von der Linie *Fe* auf Fig. 2, welche die K-Absorptionswellenlänge angibt) relativ stark abgefiltert und der weiche Teil zur Messung gebracht werden. Diese ergab in relativer Ionisation:

Weicher Strahlenanteil		
	transversal	rückläufig
Ionisation:	132	100

In Übereinstimmung mit dem spektralen Befund zeigt der Vergleich beider Meßpaare den überwiegenden Anteil harter Strahlung beim transversalen Azimut.

Untersuchungen bei einer größeren Zahl von Azimutwerten, insbesondere bei 0° und 180° sollen folgen.

Die Durchführung der Messungen im Teil I und II wurde mir durch die vozügliche Hilfeleistung des Herrn cand. H. Kulenkampff ermöglicht. Es sei ihm hierfür auch hier mein herzlichster Dank abgestattet.

III. Bemerkungen zur Theorie des kontinuierlichen Röntgenspektrums.

Die Tatsache einer scharfen Grenzfrequenz und deren präzise Quantenbeziehung zur Energie des Elektrons, sowie das Fehlen eines Dopplereffektes jener Frequenz lassen neuerdings die Unzulänglichkeit der Grundlagen der

Bremstheorie sehr fühlbar hervortreten. Auch die Sommerfeldsche Fassung[1]) der Bremstheorie, die lediglich in der Bestimmung der Bremsdauer eine Anleihe an die Quantentheorie macht, vermag von obigen Tatsachen keine Rechenschaft zu geben und dürfte auch um anderer, von neueren Experimenten nicht bestätigter Folgerungen willen nicht mehr aufrecht zu erhalten sein.

Andererseits lassen obige Tatsachen sowie die großen Erfolge in der Erklärung der Spektrallinien durch Bohr den Versuch wünschenswert erscheinen, die Theorie des kontinuierlichen Röntgenspektrums ausschließlich auf die Quantentheorie zu gründen. Letztere läßt den Mechanismus der Strahlungserzeugung leider im Dunkel, sie verknüpft lediglich formal eine beim Elektronenübergang zwischen zwei Quantenzuständen des Atoms stattgefundene Energieänderung ΔE mit einer monochromatischen Strahlung nach der Frequenzbedingung: $\Delta E = h \cdot \nu$. (Annahme I.)

Nach dieser Annahme möge auch die elementare Röntgenstrahlung in monochromatischer Weise entstehen, wenn das Kathodenstrahlelektron seine jeweilige ganze kinetische Energie $e \cdot V$ an das Atom abgibt, und zwar soll gelten: $\Delta E = e \cdot V = h \cdot \nu$, obwohl $e \cdot V$ als willkürliche äußere Energie hier nicht eigentlich als Energiedifferenz zwischen 2 vom Atombau allein bedingten Quantenzuständen erscheint.

Ferner soll die Energie und der Impuls des Elektrons sich restlos in der Röntgenstrahlung wiederfinden (Annahme II).

Annahme I erklärt ohne weiteres die Grenzfrequenz.

Auch das Fehlen eines Dopplereffektes von Frequenzen, die auf einem quantenhaften Elementarvorgang beruhen, scheint als Folgerung der eigenartigen Verknüpfung von Energie und Frequenz verständlich. Diese verlangt doch wohl, daß die Erzeugung der Strahlung erst dann beginnt, nachdem die Energieabgabe des Elektrons vollendet ist. Denn während der Energieabgabe verfügt der strahlungserzeugende Mechanismus noch nicht über die Kenntnis der die Frequenz bedingenden Größe der abzugebenden Gesamtenergie. Die Quantenstrahlung findet sonach statt, während das Elektron ruht (und selbst dann wohl nicht vermittels des Elektrons), während der Dopplereffekt eine rasch bewegte Strahlungsquelle voraussetzt. Der Dopplergedanke hat somit keinen Platz in der Theorie der Quantenstrahlung.

1) Brüssler Kongreß 1911.

Zur Erklärung des Kontinuums von Frequenzen müssen statistische Betrachtungen einsetzen über Energieverluste ΔV der Elektronen beim Durchqueren der Atome, welche von Arbeitsleistungen im Atom herstammen (Ionisierung, Sekundärstrahlung) und welche die für Röntgenstrahlung verfügbare Energie vermindern. Die weichsten Anteile der Strahlung veranlassen also Elektronen, welche die größten Energieverluste erlitten hatten. Soferne letztere bestimmte (quantenmäßig vom Atombau bedingte) Beträge sind, löste sich das „kontinuierliche" Spektrum für einen Mikrobeobachter in ein sehr dichtes Viellinienspektrum auf.

Die Intensitätsfrage, die Annahme II involviert, bringt freilich ernstliche Schwierigkeiten[1]). Es soll ja in jeder Elementarstrahlung die ganze jeweilige Energie des Elektrons $e \cdot V$ stecken. Erfahrungsgemäß beträgt aber die Energie des gesamten Spektrums nur ca. $^1/_{1000}$ von $e \cdot V$. Um dieser Schwierigkeit zu begegnen, müßte eine entsprechende Seltenheit derjenigen Elementarstrahlungen angenommen werden, die das Röntgenspektrum darstellen und die von Elektronen stammen, welche nach relativ kleinen Energieverlusten die Quantenemission verursachen. Und ferner müßte die Hauptenergie des Spektrums ($^{999}/_{1000}$) in den äußerst langwelligen Teil verlegt werden, der — wie wir wissen — sehr stark absorbierbar ist und darum schon innerhalb der Atome der Antikathode zurückgehalten wird, so daß er noch nicht als Strahlung zur Beobachtung kam, wohl aber als Grund für die starke Wärme der Antikathode angesehen werden könnte (wie bereits Herr Lenard vorgeschlagen hat), für die eine andere zureichende Erklärung fehlt. Nach dieser Anschauung müßten die Elektronen, die nach fast völligem Verlust ihrer Energie die extrem weiche Quantenstrahlung erzeugen, bei weitem die häufigsten sein. —

Eine Erklärung der Abhängigkeit der spektralen Energieverteilung vom Azimut des X-Strahls gegen den Kathodenstrahl (die im Sinne eines Dopplereffektes der mittleren Härte liegt und als eine Hauptstütze der Bremstheorie galt) gelingt, obwohl die elementare Quantenstrahlung selbst keinen Dopplereffekt zeigt, in einfacher Weise auf Grund der Annahme II in Verbindung mit einer statistischen und empirisch gesicherten Betrachtung über die Streuung der Elektronen und die hiermit verbundenen Energieverluste.

Annahme II sagt aus, daß die elementare

1) Es sind dies dieselben Schwierigkeiten, die Herr Mie in der Diskussion mit Recht betont hat.

Quantenstrahlung räumlich ungleichmäßig verteilt ist und nach dem Halbraum in der Richtung des Elektrons überwiegt. Was die Elektronenbewegungen betrifft, so ist bekannt, daß die am meisten durch Streuung aus der Kathodenstrahlachse abgelenkten Elektronen zugleich die im Mittel größten Energieverluste zeigen. Die Zahl und Energie von Elektronen wird daher in der Kathodenstrahlrichtung („vorwärts") größer sein als rückwärts. Damit ist obige Abhängigkeit erklärt. —

Diskussion.

W. Wien: Aus der Beobachtung folgt, daß das Röntgenspektrum bei einer bestimmten Wellenlänge nach kurzen Wellenlängen aufhört. Hiervon kann die Bremstheorie keine Rechenschaft geben. Andererseits ergeben sich aus diesen Folgerungen, die mit der Erfahrung übereinstimmen, wie die Größenordnung der Wellenlänge und die Wirkung, die der Vortragende eine Art Dopplereffekt nannte. Es dürfte daher nicht richtig sein, Quantentheorie oder Bremstheorie anzuwenden, sondern eine Vereinigung beider anzustreben wie es dem Korrespondenzprinzip von Bohr entspricht.

Franck: Trotz der gewiß ganz allgemein erwünschten Verkettung der Quantentheorie und der klassischen Theorie möchte ich doch mit dem Herrn Vortragenden annehmen, daß man das kontinuierliche Röntgenspektrum nach der Quantentheorie auf dieselbe Weise deuten kann wie die kontinuierlichen Spektren am Ende der optischen Serien. Hier haben wir, je nachdem, ob ein mehr äußeres oder inneres Elektron gerade vom getroffenen Atom losgerissen wird, die Grenzen aller möglichen Serien zwischen dem optischen und dem Röntgen-Gebiet zu berücksichtigen. Alle diese kontinuierlichen Spektren überlagern sich. Das von Lilienfeld beobachtete im Sichtbaren liegende Spektrum auf der Antikathode wäre hiernach das langwellige Ende des Röntgenspektrums.

Mie: Ich möchte darauf aufmerksam machen, daß man bei der Erklärung des kontinuierlichen Röntgenspektrums doch nicht ganz beliebige Annahmen darüber machen darf, in welcher Weise die Geschwindigkeiten der Elektronen sich ändern, wenn sie durch die Atome hindurchfliegen. In seinem wundervollen Buch: „Quantitatives über Kathodenstrahlen" gibt Lenard ganz genaue Angaben darüber, wie die Geschwindigkeiten beim Durchgang durch die Materie allmählich abnehmen und wieviel Elektronen bei jeder Geschwindigkeit ganz ausscheiden. Das Auffallende ist, daß die weit überwiegende Mehrheit bei Geschwindigkeiten ausscheidet, die nur sehr wenig unter der Anfangsgeschwindigkeit liegen.

Franck: Herrn Geheimrat Mie möchte ich erwidern, daß offenbar doch auch viele kleine Energieverluste der Schnellelektronen bei Zusammenstößen vorzukommen scheinen, was man aus der Ionisation durch diese Kathodenstrahlen und aus dem Auftreten langsamer Sekundärstrahlen im Gas schließen muß.

Pauli: Läßt sich aus den Versuchen ein Anhaltspunkt dafür gewinnen, ob der Elementarprozeß der Strahlung vollständig gerichtet ist?

Wagner: Über die räumliche Intensitätsverteilung der elementaren Quantenstrahlung im einzelnen sagt Annahme II nichts aus. Daß sie aber keine projektilartige — im Sinne der Einsteinschen Auffassung — sein kann, ist mit hoher Wahrscheinlichkeit aus dem Fehlen des Dopplereffektes der Grenzfrequenz wie folgt abzuleiten. Letztere ist unzweifelhaft durch die volle Energie des Kathodenstrahlelektrons bedingt. Da nun die Grenzfrequenz noch bei dem stark rückläufigen Azimut von 150° mit sehr merklicher Intensität ausgestrahlt wird, so könnte die Strahlung eine projektilartige nur dann sein, wenn eine große Streuung der Elektronen ohne den geringsten Energieverlust ein Vorgang von beträchtlicher Wahrscheinlichkeit wäre — was wohl abzulehnen ist.

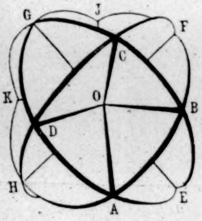
(Nicht vorgetragen wegen Zeitmangel.)

Um die Entstehung der Röntgenstrahlung beim Eindringen der Elektronen in immer tiefere Schichten der Antikathode experimentell zu verfolgen, wurde eine Kupferantikathode mit einem sehr dünnen Nickelüberzug versehen. Durch spektrale Zerlegung kann die in den beiden Metallen erregte *K*-Strahlung getrennt zur Beobachtung kommen. Hierbei zeigte sich die Durchdringung des Nickels deutlich am Auftreten der Kupferstrahlung. Die Intensität der letzteren nahm mit zunehmender Dicke des Nickelüberzugs ab, während die Stärke der Nickelstrahlung hierbei zunahm. Aus dem Vergleich zweier Isochromaten, die den Intensitätsverlauf der Kupferstrahlung mit wachsendem Potential darstellen, und insbesondere das Anregungspotential der *K*-Strahlung messen lassen einmal bei freiem, dann bei vernickeltem Kupfer, läßt

sich unter anderm folgern, daß Elektronen ohne Energieverlust die Nickelhaut durchqueren können. — Die mitgeteilte Methode bietet einen neuen Weg zur Erforschung des Elektronendurchgangs durch äußerst dünne Metallhäute, die frei nicht herstellbar sind und nicht haltbar wären, unter der starken Wärmewirkung der Kathodenstrahlung.

A. Landé (Frankfurt a. M.), Über Würfelatome.

Im Folgenden möchte ich das Ergebnis einiger Abschätzungen von Größenzusammenhängen zwischen universellen Konstanten und empirischen Atomeigenschaften auf Grund der Würfelhypothese[1]) mitteilen, welche in ihrer Gesamtheit zu dem Versuch ermutigen, durch exaktere Störungsrechnungen diese Abschätzungen auf festeren Boden zu stellen. Das Würfelatom sei ein System aus positivem Kern und 4 bzw. 8 Elektronen, bei dem die Gesamtheit der Elektronenbahnen in folgender Art die Bedingung der Würfelsymmetrie erfüllt, zunächst für vier Elektronen. Man denke sich durch den Atomkern 4 Ebnen gelegt, welche wie die 4 Ebnen eines regulären Tetraeders gegeneinander geneigt sind. Jedes der 4 Elektronen hat eine der 4 Ebnen zur Verfügung, um in ihr eine Kreisbahn (s. Figur) oder auch eine



Ellipsenbahn zu beschreiben in der Art, daß gewisse Koordinatenverknüpfungen dafür sorgen, daß diese Kreis- oder Ellipsenbahnen ein mechanisch mögliches System von räumlicher Symmetrie bilden, und dabei die Elektronen auf ihren einander kreuzenden Bahnen sich niemals in die Quere kommen. Man erhält auf diese Weise ein Modell für das Kohlenstoffatom (s. unten).

Eine Modifikation dieses Polyederbahnenmodells von vier Elektronen führt zu dem von Herrn Madelung und mir vorgeschlagenen Würfelatom aus acht Elektronen. Bei diesem soll nämlich hinter jedem der eben beschriebenen vier Elektronen ein zweites Elektron im Winkelabstand 75^0 laufen. Dieses Modell besitzt eine wesentlich geringere Abschirmungskonstante $s_8 = 2{,}486$ als ein ebner Ring von 8 Elektronen mit $s_8 = 2{,}805$, und hat dadurch eine wesentlich geringere potentielle Energie als ein ebner Achtring. Nimmt man an, mangels einer ausgebauten Theorie der quantenmäßig bevorzugten Zustände, daß die stabilste Elektronenanordnung um eine Kernladung $+Z\varepsilon$ diejenige mit der kleinsten potentiellen Energie sei, so läßt sich beweisen, daß dann eine beliebige Zahl z von Elektronen, die nur kleiner als die Kernladungszahl Z sein soll, sich in lauter Würfelschalen von je 8 Elektronen aufteilt bis auf den außen an das Atom sich ansetzenden Rest der Division durch 8, wobei gegenseitige Störungen der Schalen nicht in Betracht gezogen sind. Obwohl das periodische System in Einzelheiten dieser Aussage widerspricht, nämlich erst eine innerste Schale von 2 Elektronen und später Schalen von 18 Elektronen verlangt, die vielleicht als Doppelschalen aufzufassen sind, wird doch der wesentliche Grundzug des Systems, die Sonderstellung der Zahl 8 in den kleinen Perioden, aus dem allgemeinen Prinzip der minimalen potentiellen Energie durch unsre Würfelbahnen verständlich.

Die Frage, ob die Würfelsymmetrie einer Elektronenschale durch Kreisbahnen oder, was dynamisch ebensogut möglich ist, durch Ellipsenbahnen im Würfelverband zustandekommt, mußte durch exakte Störungsrechnungen mit Berücksichtigung des Einflusses innerer und äußerer Elektronensphären entschieden werden. Da solche Störungsrechnungen noch nicht durchgeführt sind, bleibt nichts andres übrig, als sich auf anschauliche Betrachtungen zu stützen, die zu folgender durch ihre Anwendungen bestätigten These führen: „Im Normalzustand laufen die Elektronen der Würfelschalen auf zweiquantigen Ellipsen ($n = 1$, $n' = 1$), führt dann zu einer Reihe von numerischen Voraussagen über Atomeigenschaften, die sich allein aus universellen Konstanten und den beiden Quantenzahlen n und n' ergeben, wobei Störungseinflüsse stets nur schätzungsweise berücksichtigt sind.

1. Das positive *Na*-Ion. Die 8 Elektronen auf den von Herrn Madelung und mir angegebenen Würfelbahnen stellen eine um rund 900 kcal pro Mol stabilere Konfiguration dar als jede andere ebne oder räumliche Anordnung der 8 Elektronen um eine Zentral-

[1]) Ausführliche Mitteilung mit Literaturangaben siehe Zeitschr. f. Phys. **2**, 380, 1920. Die Berechnungen über den Diamanten werden später publiziert.

ladung $Z = 9$. Der Radius des Na-Ions, Würfelschale im Ellipsenverband gemäß obiger These, berechnet sich im Aphelwert zu $0{,}605 \cdot 10^{-8}$ cm im Einklang mit Kristallgitterdaten. Fajans und Herzfeld finden nämlich unter der Annahme von 8 ruhenden Elektronen in den 8 Würfelecken den Wert $0{,}517 \cdot 10^{-8}$, ein Wert, der bei unsern dynamischen Ellipsenbahnen ungefähr auf den obigen universell berechneten Aphelwert zu vergrößern wäre.

2. Das neutrale Neon-Atom als Würfel ist selbst der stabilsten andern Konfiguration noch um rund 550 kcal pro Mol überlegen, woraus die chemische Trägheit des Ne verständlich wird. Dieselben 550 kcal bedeuten eine untere Grenze der Ionisierungsspannung des Ne von 23,8 Volt, während Messungen von Holst und Hopmanns und von Horton und Davies an Argon 15,1 bzw. 17 Volt ergaben.

3. Das negative Fluor-Ion steht gerade auf der Grenze, wo die Würfelanordnung beginnt unstabiler als andre Anordnungen zu werden. Freilich darf man sich gerade in solchen Grenzfällen, wo eine Reihe von Konfigurationen nahezu die gleiche Energie besitzen, nicht auf das Prinzip der minimalen potentiellen Energie als alleiniges Auswahlprinzip verlassen. Vielmehr wäre es möglich, daß hier auch der Impuls des Modells bei der Quantenauswahl der mechanisch möglichen Zustände mitspricht. In dieser Beziehung hätte dann unser Würfelmodell mit seinem Impuls Null eine Sonderstellung. Als Würfel-Ion im Ellipsenverband gemäß obiger These erhält das F'-Ion den Aphelradius $0{,}875 \cdot 10^{-8}$ cm, im Einklang mit dem Kristallgitterwert $0{,}75 \cdot 10^{-8}$ von Fajans und Herzfeld, der ungefähr in dem erforderlichen Maße vergrößert zu denken ist, wenn unsre dynamischen Bahnen statt ruhender Elektronen der Kristallgitterrechnung zugrunde gelegt werden. Wird ein positiver H-Kern dem F'-Ion angelagert, so legt er sich aus Stabilitätsgründen dicht auf eine der Würfelecken auf, mit einem Kernabstand in 1. Näherung von $0{,}945 \cdot 10^{-8}$ cm. Aus dem Bandenspektrum des HF berechnet Herr A. Krazer den Wert $0{,}92 \cdot 10^{-8}$. Als Ionisierungsenergie des HF-Moleküls ergibt unsre universelle Berechnung in 1. Näherung 350 kcal, was in die Reihe 320, 311, 302 kcal für HCl, HBr, HI paßt, die Herr Born aus empirischen Daten abgeleitet hat.

4. Das doppelt negative O''-Ion kann aus Stabilitätsgründen keine Würfelschale aus 8 Elektronen besitzen. Dagegen wäre eine Doppelschale aus zwei konzentrisch ineinandergestellten Würfelschalen von je 4 Elektronen sehr wohl möglich, welche dann Kreisbahnen beschreiben müssen, weil sie sich als Ellipsenbahnen gegenseitig durchdringen müßten. Als Radius des O''-Ions ergibt sich dann $2{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm (mehr als doppelt so groß wie der F'-Radius). Diese Größe bestätigt sich am H_2O-Molekül. Lagert man nämlich zwei H-Kerne an ein O''-Ion an, und zwar aus Stabilitätsgründen auf zwei durch eine kurze Seitendiagonale getrennte Würfelecken, so gewinnt man dadurch mindestens 533 kcal pro Mol (unterer Grenzwert bei Vernachlässigung von Störungen), während Herr Born und Frl. Bormann für H_2S den Wert 716 kcal finden. Ferner erhält das H_2O-Modell in dieser Näherung drei Trägheitsmomente 4,05 und 9,1 und $11{,}5 \cdot 10^{-40}$, während Herr A. Eucken aus den Messungen von Rubens, Aschkinaß, E. v. Bahr (nach dem Planckschen Quantenansatz berichtigt) die zwei Trägheitsmomente 3,8 und $8{,}8 \cdot 10^{-40}$ ableitet.

5. Für das neutrale C-Atom, Würfelbahnen von 4 Elektronen im Ellipsenverband gemäß obiger These, berechnet sich der Aphelradius $1{,}3 \cdot 10^{-8}$, der seine Bestätigung in der absoluten Berechnung einiger Eigenschaften des Diamanten findet. Ein Weg zur Auffindung der Kohäsionskraft dieses neutralen Kristalls ergibt sich nämlich durch folgende Überlegung: Die Wechselwirkung zwischen zwei als gleich schnell gehende Uhren aufzufassenden C-Atomen hängt wesentlich von der dauernd oder doch wenigstens viele Perioden hindurch gleich bleibenden Phasendifferenz ihrer Elektronenbewegungen ab. Stellt man sich nun vor, daß in einem Diamantkristall die Phasen der einzelnen Atome nach Wahrscheinlichkeit verteilt wären, so würde auch die über eine Periode gemittelte Kraft zwischen je zwei Atomen von Ort zu Ort nach Zufall wechseln, und es könnte kein regelmäßiges Kristallgitter zustandekommen, sondern nur ein auf molekulare Entfernungen wechselndes Gefüge mit unregelmäßig verteilter Dichte, die überdies infolge der nach und nach eintretenden Phasenänderungen einzelner Atome langsamen Schwankungen unterworfen wäre. Der regelmäßige Aufbau auch der einatomigen Kristalle drängt vielmehr zu der Annahme, daß alle Elektronenbewegungsphasen irgendwie geordnet sind. Im einfachsten Fall (Diamant) mögen alle Atome die gleiche Phase besitzen[1]), oder anders ausgedrückt: Der ganze Kristall

1) Auf die als Einwand gegen die Existenz von Phasenbeziehungen erhobene Frage, wie sich denn bei der Bildung des Kristalls die Phasenbeziehungen herstellen sollen, ist zu antworten, daß man dies derselben Ursache zuzuschreiben hat, die auch bei der Bildung eines Bohr-Debyeschen H_2-Moleküls den beiden Elektronen die Phasendifferenz 180° geben soll und die allgemein bei der Aufnahme eines $p$ten Elektrons in einen Ring von $p-1$-Elektronen aus einem regulären $p-1$-Eck ein reguläres p-Eck herstellen soll.

wird als ein großes Molekül aufgefaßt in dem Sinne, daß die inneren Bewegungen dieses Moleküls dauernd regelmäßig ineinandergreifen, und zwar so, daß nicht nur die Atomkerne, sondern auch die einander entsprechenden Elektronen aller gleichen Atome in jedem Augenblick ein Gitter bilden, welches um das ruhende Gitter der Atomkerne umläuft.

Bei der Verfolgung dieses „Gittersynchronismus" findet man als Gitterpotential eine Funktion mit einem ersten und zweiten Differentialquotienten, d. h. die Bindungsenergie einer $C-C$-Bindung, den Gitterabstand und die Kompressibilität des Diamanten angenähert im Einklang mit der Erfahrung, unter alleiniger Benutzung universeller Konstanten und der beiden Quantenzahlen $n = 1$, $n' = 1$, wobei besonders berücksichtigt werden muß, daß die C-Atome durch die Wirkung ihrer Nachbarn in bestimmter Weise komprimiert werden.

Diskussion.

Nernst: Ich befürchte, daß sich Schwierigkeiten ergeben, wenn man Atome mit sehr wenigen Elektronen betrachtet (Lithiumion mit zwei Elektronen, Kristallisation von einatomigem Wasserstoff, Lithiumhydrit).

Born: Die Frage von Herrn Nernst möchte ich dadurch beantworten, daß ich ein Modell des festen Wasserstoffs angebe, das wenigstens theoretisch möglich ist. Man denke sich die Kerne in einem kubischen Gitter angeordnet; nun lege man ein Elektron in einen Kubus und spiegle dieses an den Wänden der Kuben so lange, bis in jedem Kubus ein Elektron liegt. Dann sind durch die Bewegung eines Elektrons die Bewegungen aller übrigen zwangsläufig bestimmt. Man hat also ein Einkörperproblem, das nach den Methoden der Quantentheorie gelöst werden kann. Dieser Ansatz, den Herr Landé früher auch auf Atommodelle angewandt hat, zeigt die prinzipielle Möglichkeit aus Atomen mit ganz wenig Elektronen kubische Gitter aufzubauen.

Bennewitz: Die von Herrn Landé vertretene Ansicht bevorzugter Orientierungen der Elementarteile im Kristall führt bei der Durchrechnung des Wasserstoffs unter Benutzung des Bohrschen Modells zur richtigen Verdampfungswärme, wenn man einen Aufbau im Sinne des soeben von Herrn Born angegebenen zugrunde legt. Die Heranziehung bevorzugter Orientierungen (Synchronismus) zur Erklärung der Kohäsionskräfte bietet gegenüber den von Herrn Debye geforderten Polarisationen durch Verschiebung den Vorteil, daß der Temperaturkoeffizient verständlich wird und man somit diese nur für den absoluten Nullpunkt gültigen Betrachtungen auf endliche Temperaturen ausdehnen kann.

Debye: Ich habe versucht, die Dimensionen der Elektronenwürfel sowie sie von Fajans und Herzfeld angegeben werden, zu benutzen, um die Intensitäten im Röntgenbild des NaF zu erklären. Es zeigte sich, daß keine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment besteht.

Landé: Die großen Ionenradien sind nach meiner obigen These nur als Aphelwerte von Elipsenbahnen aufzufassen, wodurch vielleicht Vereinbarung mit Herrn Debyes Röntgenergebnissen möglich ist.

Born: Zu der Diskrepanz zwischen den Ergebnissen von Fajans und Herzfeld einerseits, Debye andrerseits, möchte ich bemerken, daß die ersteren die Methode der Gitterrechnung etwas auf die Spitze treiben, indem sie rein elektrostatisch rechnen. Man muß dagegen einwenden, daß auf diese Weise nicht die einfachsten elastischen Eigenschaften, wie die Verschiebungselastizität, abgeleitet werden können. Gegen seitliche Verzerrungen sind elektrostatische Gitter labil. Die Methode von Herrn Debye und Herrn Scherrer ist vorläufig vertrauenswürdiger.

R. Pohl (Göttingen), Über lichtelektrische Leitfähigkeit in Kristallen.

M. H.! Im Anschluß an frühere Arbeiten über den selektiven Photoeffekt haben Dr. Gudden und ich im letzten Semester die Einwirkung des Lichtes auf die elektrische Leitfähigkeit von Kristallen untersucht. Wir haben dabei festgestellt, daß man zahlreichen Kristallen, die im gewöhnlichen Sinne Isolatoren sind, — d. h. auch elektrostatisch isolieren — durch Bestrahlung mit Licht ein sehr erhebliches elektrisches Leitvermögen erteilen kann, falls man hinreichend hohe elektrische Felder anwendet.

Es war ursprünglich meine Absicht, zusammenfassend über diese Versuche und die an sie anknüpfenden Fragen zu berichten. Da aber die Zeit nicht reicht, will ich mich auf ein einzelnes Beispiel beschränken und kurz das bringen, was wir über die Leitfähigkeit des Diamanten im Licht bisher gefunden haben[1]).

Ein kleiner Diamant von 1 mm Dicke und

1) Die ausführlichen Arbeiten finden sich in der Zeitschrift für Physik **2** u. **3**, 1920.

2 parallelen Endflächen wurde so zwischen zwei Metallbacken eingeklemmt, daß das Licht durch eine Fläche von etwa 4 mm² eintreten konnte. Dieser Kristall wurde mit einem Drehspulgalvanometer und einer Batterie von 1600 Volt in Reihe geschaltet. Der Diamant war optisch ganz besonders klar und erwies sich bis zu 230 $\mu\mu$, d. h. soweit man mittels einer Uranglasplatte im *Hg* Licht beobachten konnte, als durchlässig.

Daß der Kristall im hohen elektrischen Feld (16000 Volt/cm) lichtempfindlich war, konnte man sofort mit einer Glühbirne feststellen; aber die Vorversuche zeigten schon, daß der lichtelektrische Strom zeitliche Änderungen aufwies, offenbar weil irgendwelche Umlagerungen im Kristall stattfanden. Diese Umlagerungen mußten ausgeschaltet werden, bevor man daran denken konnte, die spektrale Verteilung der Leitfähigkeit im Lichte aufzunehmen.

Das Nächstliegende war Beschränkung der Belichtungszeit auf kurze Zeiten, z. B. eine Sekunde. Das half, jedoch im Verlauf längerer Meßreihen zeigten sich doch noch Abweichungen, die sich zwar im Mittel heraushoben, aber doch erkennen ließen, daß starke lichtelektrische Ströme auch noch bei 1 Sekunde Belichtungsdauer zu merklichen Umlagerungen führen. Wir sagten uns dann, daß man nach bekannten Analogien diese Umlagerungen durch langwelliges Licht wieder rückgängig machen könne und in der Tat erhielten wir vollständig reproduzierbare Werte, sobald wir zwischen die einzelnen Messungen je eine Ultrarotbelichtung einschalteten.

Ich muß noch angeben, warum wir von Umlagerungen und nicht von chemischen Änderungen sprechen: Hat man einen Phosphor durch Belichtung erregt, so wird wohl die Lenardsche Vorstellung allgemein angenommen, daß ein Teil der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen mehr oder weniger lang außerhalb ihrer normalen Lage in der Umgebung festgehalten wird, und weiter ist wohl sicher, daß die Lichtemission des Phosphors erfolgt, wenn Elektronen in die normale Lage zurückkehren, wie das Lenard schon 1910 ausgeführt hat. Dr. Gudden und ich haben nun versucht, diese Rückkehr der Elektronen unmittelbar nachzuweisen. Wir sagten uns, entsprechend unserer Vorstellung über den Mechanismus der Leitfähigkeit im Licht, es müsse gelingen durch hohe elektrische Felder aus dem Schwarm der rückkehrenden Elektronen ebenso wie vorher aus dem der vom erregenden Licht ausgelösten eine genügende Zahl herauszugreifen, um sie als Leitungsstrom nachzuweisen. Leuchtet ein Phosphor unter gewöhnlichen Bedingungen langsam aus, so ist die Zahl der in jeder Sekunde heimkehrenden Elektronen zu gering, beschleunigt man aber die Rückkehr durch Ultrarotbelichtung, so daß der Phosphor intensiv, aber nur kurz aufleuchtet, so kann man in dem aufleuchtenden Phosphor leicht einen Leitungsstromstoß nachweisen. Im unerregten Phosphor ruft Ultrarot keine Leitfähigkeit hervor.

Genau das Gleiche gilt für den Diamanten im hohen elektrischen Feld. Ist durch die lichtelektrischen Ströme das eingetreten, was wir die Umlagerung nennen, so isolierte der Diamant ohne Belichtung zwar nach wie vor. Bestrahlt man ihn aber jetzt mit dem vorher auf ihn wirkungslosen Ultrarot, so zeigt der Kristall eine vorübergehende Leitfähigkeit; darin sehen wir einen Beweis, daß beim Diamanten genau wie bei den Phosphoren durch langwelliges Licht Elektronen zurückverlagert werden. — Macht man die Umlagerung auf diese Weise stets wieder rückgängig, so ist es ein Leichtes, die spektrale Verteilung der lichtelektrischen Leitfähigkeit aufzusuchen, und wir finden für den wasserklaren Diamanten das erste Bild, das hier

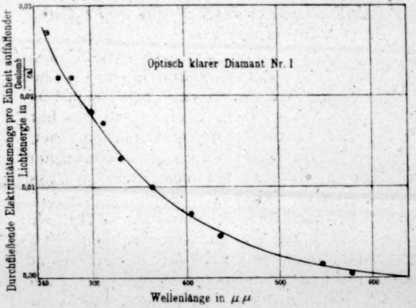


Fig. 1.

projiziert wird. Man sieht zunächst das kaum erwartete Ergebnis, daß der Diamant im Felde von 16000 Volt/cm noch im gelben Licht einen galvanometrisch meßbaren Strom durchläßt. Man findet weiterhin zu kürzeren Wellen formal den gleichen Anstieg, den wir beim normalen Oberflächeneffekt der Metalle kennen. Der Ordinatenmaßstab zeigt zudem, daß für eine Kalorie Lichtenergie durch den Diamanten etwa die gleiche Elektrizitätsmenge hindurchfließt, wie sie beim selektiven Photoeffekt einer festen (nicht kolloidalen) *K*-Fläche beobachtet wird.

Zwei weitere Diamanten in einer zur Untersuchung geeigneten Form enthielten nachweisbare Beimengungen: Sie schnitten das Spektrum unterhalb 300 $\mu\mu$ ab und ließen im Phosphoroskop deutliche Phosphoreszenz erkennen. Diese Beimengungen machten sich im Bilde der spek-

tralen Verteilung durch eine Lücke des „normalen“ Anstieges bemerkbar (Fig. 2), auf deren Deutung ich hier nicht näher eingehen will.

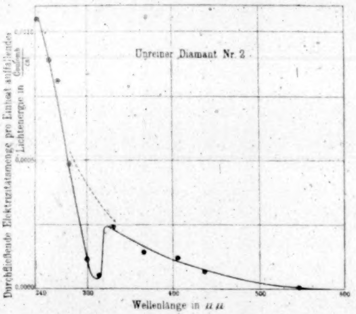


Fig. 2.

Bei anderen Kristallen, z. B. regulärer Zinkblende (ZnS), Zinnober (HgS), Wulfenit (Pb_2CrO_3), überlagert sich bei entsprechenden Versuchen dem „normalen“ Anstieg ein „selektives“ Maximum, und zwar um so ausgeprägter, je höher das elektrische Feld ist, in dem der Kristall bestrahlt wird. Wir sind zurzeit damit beschäftigt, den Einfluß der kristallographischen Orientierung im polarisierten Lichte zu untersuchen und hoffen, allmählich einiges über die Lage der Bohrschen Elektronenbahnen im Kristallgefüge zu finden. Am Diamanten haben wir noch keine „selektiven“ Maxima erhalten. Wir sind dabei, weiter ins Ultraviolett zu gehen und die elektrischen Feldstärken zu erhöhen, ohne störende Gasentladungen zu erhalten. Das Wichtigste aber ist, die Versuche auf eine größere Anzahl verschiedener Diamante auszudehnen, denn die in natürlichen Mineralien stets spurenweise enthaltenen Beimengungen können die Erscheinungen wesentlich beeinflussen. Es ist schwierig, geeignete Diamantstücke zu erhalten, die wenigstens angenähert Kistenform haben. Für leihweise Überlassung einzelner Stücke wären wir sehr dankbar. Unser bisheriges Versuchsmaterial stammt von den Herren Geh.-Rat Mügge-Göttingen und Prof. Koch-Hamburg, und mit dem Dank an diese Herren möchte ich meine kurzen Ausführungen schließen.

Diskussion.

Kangro: Der wasserklare Diamant hat natürlich auch eine Absorption. Die gezeigte Kurve muß daher in diesem Sinne korrigiert werden. Würde sich dann nicht vielleicht ein selektiver Effekt ergeben?

Pohl: Das glaube ich nicht.

Dember: Ich wollte Herrn Pohl fragen, wie lange sich eine Leitfähigkeit, die so im Diamanten erregt worden ist, aufrecht erhält?

Pohl: Kürzer als die Galvanometer-Schwingungsdauer.

G. Hertz (Berlin), Über Absorptionslinien im Röntgenspektrum.

Im Gegensatz zum optischen Spektrum, wo im allgemeinen jeder Emissionslinie auch eine Absorptionslinie entspricht, ist dies bekanntlich im Röntgenspektrum nicht der Fall. Wenn diese Tatsache auch nicht als das unmittelbare Ergebnis des Experiments angesehen werden kann, da die den Emissionslinien entsprechenden Absorptionslinien viel zu schmal sein müßten, um mit den bisherigen Methoden der Röntgenspektroskopie nachgewiesen zu werden, so ist doch aus den Bedingungen für die Anregung der Röntgenspektra durch Röntgenstrahlabsorption und Elektronenstoß auf das Fehlen dieser Absorptionslinien zu schließen. Die Erscheinung der selektiven Absorption macht sich bei den bisherigen Versuchen nur durch das Auftreten der Absorptionsbandkanten, also eines Sprunges in der kontinuierlichen Absorption am kurzwelligen Ende einer Serie bzw. einer der die höheren Serien zusammensetzenden Liniengruppen bemerkbar. Nach Kossel ist dieses Verhalten auf Grund der Bohrschen Vorstellungen über den Bau des Atoms so zu verstehen, daß mit Absorption verbundene Sprünge eines Elektrons von einem der innersten Ringe [K-, L- usw. Ring] auf besetzte Ringe im Inneren des Atoms nicht möglich sind. Von den außerhalb der Atomoberfläche liegenden unbesetzten optischen Bahnen aber muß man annehmen, daß sie als Endbahnen für mit Absorption verbundene Elektronensprünge in Frage kommen, und auf Grund dieser Annahme hat Kossel[1]) schon die Erwartung ausgesprochen, daß jede Absorptionsgrenze eine Feinstruktur zeigen müsse, bestehend aus einer auf einen sehr engen Wellenlängenbereich zusammengedrängten Serie von Absorptionslinien. In der Tat haben Messungen von Stenström an den Absorptionsgrenzen der M-Serie eine Andeutung von einem derartigen Verlauf der Absorption in unmittelbarer Nähe der Grenzen ergeben. Bei Versuchen über die Absorptionsgrenzen in der L-Serie der Elemente von Cs bis Nd konnte ich eine entsprechende Feinstruktur in der L-Serie nachweisen[2]). Hier

1) W. Kossel, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 339, 1916 und Zeitschr. f. Phys. **1**, 119, 1920.

2) Über diese Versuche, insbesondere auch über die im Nauheimer Vortrage ebenfalls besprochenen Folgerungen bezüglich der L- und Λ-Grenzen ist in der Zeitschr. f. Phys. **3**, 19, 1920 bereits ausführlich berichtet worden.

erschienen vor allem die stärkeren Grenzen nicht nur als Sprung in der kontinuierlichen Absorption, sondern als Absorptionslinien, neben denen sich auf den mit stärker absorbierenden Schichten und genügend langen Belichtungszeiten gemachten Aufnahmen noch eine zweite Absorptionslinie angedeutet fand. Um diese Verhältnisse näher zu untersuchen, habe ich weitere Aufnahmen von Absorptionsgrenzen mit wesentlich engerem Spalt (etwa 0,002 A.-E.) entsprechend) gemacht. Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe wie bei den früheren Versuchen, nur wurde zur Gewinnung der für die Aufnahmen mit dem engen Spalt nötigen Energie das Röntgenrohr mit einer anderen Glühkathode versehen, welche einen Brennfleck von etwa 4 mm seitlicher Ausdehnung an Stelle des früheren etwa 30 mm langen Brennflecks ergab, so daß nun mit feststehendem Spektrographen ein enger Spektralbereich in unmittelbarer Umgebung der zu untersuchenden Absorptionsgrenze trotz der geringen Spaltbreite in etwa 3 Stunden aufgenommen werden konnte. Wenn es sich tatsächlich um Absorptionslinien handelte, so war von vornherein zu erwarten, daß sie schon mit wesentlich dünneren absorbierenden Schichten zu erhalten sein würden, als zur Untersuchung der Sprünge in der kontinuierlichen Absorption nötig waren, und es wurden daher im Interesse kurzer Belichtungszeiten Absorptionsschichten von nur geringer kontinuierlicher Absorption benutzt. Das Resultat entsprach durchaus diesen Erwartungen[1]). Eine Aufnahme der langwelligsten Absorptionsgrenze der L-Serie des Neodyms ergab eine regelrechte scharfe Absorptionslinie, in welcher die Absorption total ist, während auf dieser Aufnahme der Sprung in der kontinuierlichen Absorption kaum mehr zu erkennen ist. Da die hier betrachteten Erscheinungen von den Verhältnissen an der Atomoberfläche abhängen, so konnte man in der K-Serie entsprechende Verhältnisse erwarten. Aufnahmen der Absorptionsgrenze der K-Serie des Mangans ergaben in der Tat völlig das gleiche Bild: eine scharfe Absorptionslinie schon bei so dünnen absorbierenden Schichten, daß der Sprung in der kontinuierlichen Absorption kaum zu erkennen ist.

Als bisheriges Ergebnis dieser Versuche kann man also aussprechen: Auch im Röntgenspektrum prägt sich die selektive Absorption aus durch das Auftreten von scharfen Absorptionslinien, also von engen Spektralbezirken, in welchen die Absorption ein Vielfaches der kontinuierlichen Absorption im benachbarten Spektrum beträgt. In Übereinstimmung mit den Kosselschen Vorstellungen fallen diese Absorptionslinien nicht mit Emissionslinien zusammen, sondern sie liegen an der Stelle, an welcher man bei geringerer Auflösung nur den Sprung der kontinuierlichen Absorption beobachtet. Im Sinne der Kosselschen Vorstellungen entspricht die hier gefundene Absorptionslinie offenbar dem Übergang von der K- bzw. L-Bahn auf die erste unbesetzte Bahn an der Atomoberfläche. Die Größenordnung der Breite der Absorptionslinie ergibt sich aus den bisherigen Aufnahmen in der Skala der Frequenzen zu wenigen Zehnteln der Rydbergkonstante, durchaus in Übereinstimmung mit der Kosselschen Erwartung entsprechend der Beeinflussung der ersten optischen Bahn durch die Wirkung der Nachbaratome im festen Zustande. Daß bei Aufnahmen mit dünnen absorbierenden Schichten überhaupt nur die eine Absorptionslinie gefunden wird, erklärt sich aus der viel stärkeren Beeinflussung der weiter außen liegenden optischen Bahnen durch die Nachbaratome, durch welche die weiteren Absorptionslinien verbreitert werden müssen, so daß man mit absorbierenden Substanzen in festem oder flüssigem Zustande wahrscheinlich überhaupt nur die eine scharfe Absorptionslinie wird erhalten können. Das voll ausgebildete Absorptionsspektrum wird man nur bei einatomigen Gasen erwarten dürfen. (Mehratomige müssen genau wie im optischen Gebiet ein eng zusammengedrängtes Bandenspektrum ergeben.) Freilich wird die hier zu erwartende Schärfe der Linien ihren Nachweis mit den bisherigen Mitteln wahrscheinlich noch unmöglich machen. Von wesentlichem Interesse ist vor allem der Einfluß der Wertigkeit und der chemischen Bindung, welcher durch weitere Versuche untersucht werden soll.

1) Reproduktionen der erhaltenen Aufnahmen werden in der Zeitschrift für Physik veröffentlicht werden.

Diskussion.

Sommerfeld: Es ist sehr erfreulich, daß die von mir sogenannte $\mathit{\Lambda}$-Grenze als etwas ganz anderes entlarvt ist, wie die beiden L-Grenzen. Die Behauptung, daß die $\mathit{\Lambda}$-Grenze mit dem Dublett der Linien $\nu\varphi$, $\chi\psi$ organisch zusammenhängt, ist also fallen zu lassen. Wir dürfen nunmehr sagen: Es gibt eine K-Grenze, zwei regelrechte L-Grenzen, drei M-Grenzen usw.

Kossel: Mit diesen Beobachtungen an L ist die Erscheinung nunmehr an allen drei Serienfamilien festgestellt. Da Herr Hertz sofort eine kräftige Auflösung erzielt hat, dürfen wir hoffen, bald auch weitere Konsequenzen der Theorie prüfen zu können, vor allem die Unterschiede zwischen Atomen in verschiedener äußerer Situation. In Gas z. B. sollten sich die Ab-

sorptionslinien klarer ausbilden als im festen Körper. — Herr Siegbahn hat nach einer freundlichen persönlichen Mitteilung bereits bei *Ar* in der *K*-Reihe Anzeichen hiervon beobachtet. Ebenso sollte die chemische Bindung von Einfluß sein.

Wagner: Im Gegensatz zu den wahren Absorptionslinien in der Nähe der Grenzen wurde von mir eine scheinbare Absorptionslinie im Röntgenspektrum gefunden, die bei Steinsalzkristall mit Würfelebene als Gitter bei einem glanzierenden Winkel φ liegt, der entspricht $\operatorname{tg} \varphi = {}^1/_7$, wenn die Einfallsebene eine Würfelebene enthält. Nach einem Vorschlag Herrn Ewalds tritt die Absorptionslinie dann auf, wenn gleichzeitig mehrere Kristallebenen eine Strahlung gleicher Frequenz reflektieren. Diese Ansicht ergibt neben andern den beobachteten Winkel. Solche scheinbare Absorptionslinien sind demnach Folge der Kristallstruktur. Bei Drehung des Kristalles in der Würfelebene müßten die Absorptionslinien sprungweise neue Lagen einnehmen.

H. Busch (Göttingen), Widerstände mit rückfallender Charakteristik. (Vorläufige Mitteilung[1])).

Die Stromspannungskurve oder Charakteristik eines elektrischen Leiters, dessen Widerstandswert von der Temperatur unabhängig ist, ist, dem Ohmschen Gesetz entsprechend, eine durch den Nullpunkt gehende Gerade (1 in Fig. 1).

Fig. 1.

Ändert sich der Widerstand dagegen mit der Temperatur, so ist die Kurve gekrümmt, und zwar konvex gegen die Abszissenachse, wenn der Temperaturkoeffizient positiv ist (Kurve 2). Es kann nun vorkommen, daß die Krümmung der Kurve so stark wird, daß sie schließlich senkrecht ansteigt und bei noch höheren Spannungen nach rückwärts umbiegt (Kurve 3), daß also der Strom bei einer gewissen Spannung ein Maximum erreicht und nachher wieder abnimmt. Derartige Stromspannungskurven habe ich als rückfallende Charakteristiken bezeichnet.

Die Bedingungen für solch anormales Verhalten erkennt man aus der Gleichung der Wärmebilanz: Ist i die Stromstärke, R der Widerstand des Leiters und A die von seiner Oberfläche an die Umgebung abgegebene Wärmemenge, so muß die zugeführte Wärmemenge i^2R gleich der fortgeführten A, also

$$i^2 = \frac{A(T)}{R(T)}$$

sein, wodurch, da A und R nur von der Temperatur T abhängen, der Strom i als Funktion der Temperatur bestimmt ist. Die rückfallende Charakteristik tritt auf, wenn i mit zunehmendem T abnimmt, und das ist dann der Fall, wenn R prozentual schneller mit der Temperatur ansteigt als A, d. h. wenn

$$\frac{1}{R}\frac{dR}{dT} > \frac{1}{A}\frac{dA}{dT}$$

ist, oder wenn man, um bequemere Zahlenwerte zu erhalten, beiderseits mit der absoluten Temperatur T multipliziert, wenn

$$\varrho = \frac{T}{R}\frac{dR}{dT} > \frac{T}{A}\frac{dA}{dT} = \alpha$$

ist.

Dies kann nun in der Tat vorkommen, nämlich dann, wenn einerseits der Temperaturkoeffizient des Widerstandes besonders groß ist, wie es bei Eisen- und Nickelwiderständen in der Nähe des Umwandlungspunktes der Fall ist, und andererseits α besonders klein ist; letzteres ist dann der Fall, wenn die Wärmeabgabe durch Wärmeleitung in Wasserstoff von so niedrigem Druck geschieht, daß der dann an der Grenze zwischen heißem Draht und Gas auftretende Temperatursprung bestimmenden Einfluß auf die Wärmeabgabe gewinnt; ich habe die Wärmeabgabe von Platindrähten unter dieser Bedingung bestimmt und Werte von α gefunden, welche im günstigsten Falle nur wenig größer als 1 waren, während ϱ bei Eisen und Nickel größer als 2 werden kann. Hier ist also in der Tat obige Ungleichung erfüllt, so daß eine rückfallende Charakteristik auftreten muß. Fig. 2 zeigt z. B. die aus beobachteten Widerstands- und Wärmeableitungswerten für einen Eisendraht von 0,05 mm Durchmesser in Wasserstoff von etwa 9 mm Druck konstruierte Stromspannungskurve.

Solche Widerstände zeigen nun ein eigentümliches Verhalten, das sich theoretisch voraussagen läßt. Eine einfache Stabilitätsunter-

1) Die ausführliche Arbeit erscheint in den Ann. d. Phys.

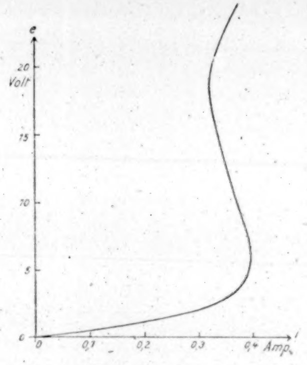


Fig. 2.

suchung zeigt nämlich, daß in dem Gebiete rückfallender Charakteristik der Zustand gleichmäßiger Temperaturverteilung **labil** ist; die geringsten, zufällig vorhandenen Temperaturunterschiede müssen von selber immer weiter zunehmen, so lange, bis ein Teil des Drahtes die dem oberen, der andere die dem unteren Aste der Charakteristik entsprechende Temperatur angenommen hat. Der Draht teilt sich also sozusagen in einen heißeren und einen kälteren Teil. Die strenge Berechnung der eintretenden Temperaturverteilung ist nicht ganz einfach, und zwar deshalb, weil wegen des starken Temperaturgefälles an der Grenze zwischen heißem und kaltem Drahtteil die innere Wärmeleitung im Drahte berücksichtigt werden muß. Die Berechnung der Temperaturverteilung kommt also auf die Integration der Differentialgleichung der Wärmeleitung hinaus. Diese habe ich nach einer Art graphischen Methode durchgeführt und folgendes Ergebnis erhalten:

Auch jetzt findet man, daß der Draht sich in zwei Strecken von verschiedener Temperatur teilt; innerhalb jeder der beiden Strecken ist die Temperatur praktisch konstant. Der Übergang von der einen zur anderen Temperatur erfolgt auf einer relativ kurzen Strecke, deren Länge von der gleichen Größenordnung ist wie die der Übergangsstrecken an den Drahtenden. Weiter findet man, daß dieses Verhalten nicht, wie man zunächst erwarten sollte, bei jedem beliebigen Strome innerhalb des „Rückfallgebietes" eintritt, sondern nur ein ganz bestimmter, von der Länge der beiden Teile unabhängiger Stromwert möglich ist; für diesen „Normalwert" des Stromes ergibt sich eine Bedingung, die ungefähr darauf hinauskommt, daß die beiden von der Charakteristik und der dem

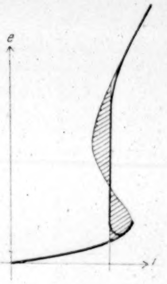


Fig. 3.

Strome entsprechenden senkrechten Geraden begrenzten Flächenstücke (in Fig. 3 schraffiert) inhaltsgleich sein müssen.

So ergibt sich statt der rückfallenden Charakteristik, auf welche wir zuerst geführt wurden, eine wesentlich andere Kurve: sie besteht einmal aus dem unteren Aste der konstruierten Kurve bis zum Strommaximum, dann einem, dem „Normalstrom" entsprechenden, genau senkrechten Stück und endlich dem oberen Aste der ursprünglichen Kurve vom Normalstrom aufwärts; diese 3 Teile sind, wie eine besondere Überlegung zeigt, durch stetig gekrümmte Kurvenstücke verbunden, wie es die stark ausgezogene Kurve in Fig. 3 zeigt.

Soweit die Theorie. Das Ergebnis der Versuche zeigt in einigen Beispielen Fig. 4 (Pro-

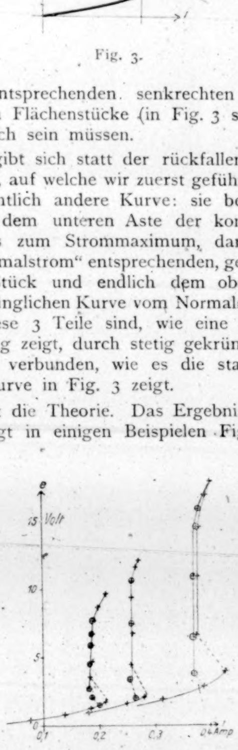


Fig. 4.

jektion), in welcher die beobachteten Stromspannungskurven gezeichnet sind für den gleichen Eisendraht, für welchen ich vorhin die konstruierte Stromspannungskurve (Fig. 2) angezeichnet hatte, und zwar bei verschiedenen Wasserstoffdrucken. Man sieht, daß der Verlauf der Kurven genau dem Ergebnis der Über-

legung, wie es in Fig. 3 dargestellt ist, entspricht: das deutliche Strommaximum am Ende des unteren ansteigenden Astes, dann der senkrechte Anstieg, entsprechend einer Konstanz des Stromes über einen weiten Spannungsbereich, und das schließliche Wiederansteigen des Stromes.

Eine viel sinnfälligere Bestätigung erhält man aber durch den bloßen Augenschein: bei diesen Eisendrähten liegt nämlich die Temperatur des heißen Teiles ungefähr bei 800°, entspricht also heller Glut, während der kalte Teil noch nicht 300° warm, also dunkel ist. Man kann so die Temperaturverteilung unmittelbar mit dem Auge beobachten, und man sieht in der Tat, daß in dem betreffenden Spannungsbereich ein ganz scharf abgegrenztes Stück des Drahtes hell glüht, während der Rest dunkel ist. Die Länge des heißen Stückes ließ sich bis auf etwa $^1/_2$ mm genau messen, und erwies sich als genau linear abhängig von der Spannung, so wie es nach der Überlegung zu erwarten ist. Diese lineare Abhängigkeit ist so genau erfüllt, daß sich ein solcher Draht ohne weiteres als Spannungsmesser, als Hitzdrahtvoltmeter, mit einer Ablesegenauigkeit von einigen Promillen des Ausschlages, verwenden läßt.

Damit kommen wir zu den technischen Anwendungsmöglichkeiten solcher Widerstände. Die Verwendung als Voltmeter kommt praktisch kaum in Frage; dagegen scheinen die Widerstände wegen der genauen Konstanz des Stromes in einem weiten Spannungsbereich besonders geeignet zur Verwendung als Vorschaltwiderstände, um den Strom in irgendeinem Apparat unabhängig von der Spannung der Stromquelle konstant zu halten. Ein solcher Widerstand wirkt ja wie ein automatischer Stromregler: wenn die Spannung z. B. steigt, schaltet er durch Verlängerung des heißen Teiles gewissermaßen selbsttätig soviel Widerstand zu, bis der Strom wieder seinen alten Wert erreicht hat. Widerstände ähnlicher Bauart werden auch in der Technik vielfach als Schutzwiderstände benutzt, um empfindliche Apparate, z. B. Nernstlampen oder die Glühfäden von Glühkathodenröhren vor Überlastung zu schützen. Für solche Zwecke sind aber die Widerstände in der Form, wie ich sie hier beschrieben habe, weniger geeignet, und zwar einmal wegen des Strommaximums der Charakteristik, weil dieses beim Einschalten eine beträchtliche Überlastung des zu schützenden Apparates zur Folge hat, und dann auch wegen der außerordentlich langen Einstellungsdauer, die nach Minuten rechnet, so daß der Widerstand schnellen Spannungsschwankungen nicht zu folgen vermag. Die technischen Eisenwiderstände sind deshalb offenbar so dimensioniert, daß eine rückfallende Charakteristik gerade eben noch vermieden wird. Immerhin wird, glaube ich, durch die vorstehend mitgeteilten Überlegungen auch das Verhalten dieser technischen Widerstände dem Verständnis näher gebracht.

(Eingegangen 26. September 1920.)

E. Gehrcke u. E. Lau (Charlottenburg), Über die Struktur der Balmerserie. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) (Mit Tafel IV.)

Die bekannte Balmerserie des Wasserstoffs besteht nach neueren Anschauungen aus Doppellinien. Michelson hat H_α als Doppellinie beobachtet und den Abstand der Komponenten gemessen. Über die Doppelheit von H_β liegen bisher nur zwei, voneinander abweichende Beobachtungen vor, nämlich von Michelson und Merton und Nicholson (s. unten). Die beiden Komponenten der höheren Glieder der Serie sind offenbar noch nicht beobachtet worden[1]). Den Grund hierfür glauben wir gefunden zu haben, er liegt in der Verwendung der Lichtquelle in Form einer mit Wasserstoff gefüllten, elektrisch erregten Kapillare. In einer solchen erhält man zwar H_α meistens als Doppellinie, die folgenden Glieder der Serie jedoch nicht. Verwendet man aber, wie wir dies taten, keine Kapillare, sondern ein weites Rohr, so treten die Doppellinien auch bei H_β, H_γ, H_δ deutlich hervor und auch H_α wird schärfer.

Wir verwandten zur Beobachtung ein Interferenzspektroskop nach Lummer-Gehrcke; die planparallele Platte (von Hilger-London) hatte eine Dicke $d = 4{,}63$ mm, eine Länge $l = 13$ cm, einen Brechungsexponenten $n_{H\alpha} = 1{,}506$. Es betrug $\left(\frac{dn}{d\lambda}\right)$ für H_α: -200, für H_β: -710, für H_γ: -1000, für H_δ: -1000 [cm^{-1}]; diese Werte brauchen nur näherungsweise bekannt zu sein. Als Lichtquelle diente eine Geißlersche mit Wasserstoff gefüllte Röhre; der Wasserstoff war aus Schwefelsäure und chemisch reinem Zink bereitet. Die leuchtende positive Säule zwischen den Elektroden hatte eine Länge von 80 cm und befand sich in einem Glasrohr von 1 cm lichte Weite; das in Richtung dieser Glasröhre ausgesandte Licht fiel auf den Spalt des Spektralapparats. Zum Betriebe der Geißlerröhre wurde ein technischer Transformator

1) Die in der Literatur, z. B. in Kaysers Spektroskopie Bd. II, S. 346 und in Sommerfelds Atombau und Spektrallinien 1919, S. 345 gemachte Angabe, Michelson habe $H\gamma$ gemessen, beruht auf einer Verwechslung; Michelson hat $H\beta$ gemessen, nicht $H\gamma$.

120 : 4800 Volt verwendet, der primär mit 120 Volt, 50 ~ pro Sekunde (städt. Zentrale) und 0,9 Amp. Effektivstrom bei 60 Ω Vorschaltwiderstand betrieben wurde. Bei einem Teil der Beobachtungen strömte dauernd frischer Wasserstoff in die Röhre, der wieder abgepumpt wurde. Auf Tafel IV sind einige der mit dieser Anordnung erhaltenen Photographien in ca. 3 facher linearer Vergrößerung der Originale wiedergegeben.

Fig. 1 und 2 zeigt die Linie H_α, und zwar Fig. 1 bei Erzeugung in einer Kapillare von 0,8 mm lichter Weite. Man erkennt eine sehr breite Linie, kaum die Verdoppelung. Fig. 2 zeigt H_α in weitem Rohr von 10 mm lichter Weite; hier ist die Verdoppelung augenfällig. Der Druck in dem weiten Rohr war der gleiche wie in dem Kapillarrohr.

Fig. 3 und 4 zeigt entsprechend dasselbe für H_β. In Fig. 3 (Kapillarrohr) ist H_β eine sehr verwaschene Linie, die Verdoppelung ist nicht mehr erkennbar. Die übrigen, schärferen Linien gehören dem zweiten Wasserstoffspektrum an. Fig. 4 (weites Rohr) zeigt H_β deutlich als Doppellinie.

Fig. 5 (weites Rohr) zeigt H_γ deutlich als Doppellinie, die übrigen, schärferen Linien gehören dem zweiten Wasserstoffspektrum an.

Fig. 6 (weites Rohr) zeigt H_δ schon nicht mehr so deutlich, aber noch erkennbar als Doppellinie.

Die Abstände der Komponenten von H_α, H_β, H_γ, H_δ wurden gemessen. Die erhaltenen Zahlenwerte sind in folgenden Tabellen zugleich mit den Werten früherer Beobachter zusammengestellt.

H_α

	$\Delta\lambda$ (Å.-E.)	$\Delta\nu\, 10^{-9}$ sec^{-1}
Michelson u. Morley[1])	0,11	7,6
Ebert[2])	0,132	9,19
Michelson[3])	0,14	9,7
Houstoun[4])	0,065	4,6
Fabry u. Buisson[5])	0,132	9,19
Meißner[6])	0,124	8,64
Merton u. Nicholson[7])	0,132	9,19
Gehrcke u. Lau	0,126	8,78

1) Michelson u. Morley, Phil. Mag. (5) **24**. 46, 1887.
2) Ebert, Wied. Ann. (N. F.) **43**, 800, 1891.
3) Michelson, Bur. intern. des poids et mesures **11**, 139, 1895.
4) Houstoun, Phil. Mag. **7**, 460, 1904.
5) Fabry u. Buisson, C. R. **154**, 1501, 1912.
6) Vgl. Paschen, Ann. d. Phys. **50**, 933, 1916.
7) Merton u. Nicholson, Proc. Roy. Soc. London (A) **93**, 28, 1917.

H_β

	$\Delta\lambda$ (Å.-E.)	$\Delta\nu\, 10^{-9}$ sec^{-1}
Michelson	0,08	10
Merton u. Nicholson	0,033	4,1
Gehrcke u. Lau	0,0695	8,82

H_γ

Gehrcke u. Lau	0,058	9,2

H_δ

Gehrcke u. Lau	0,0432	7,7

Wir finden also innerhalb der Beobachtungsfehler eine Konstanz der Größe $\Delta\nu$, wie sie mit den Atommodellen der verschiedenen Autoren in Einklang steht. Hierbei ist die Messung für H_δ wegen der geringeren Schärfe der Komponenten die unsicherste.

Die Verbreiterung der Balmerserie bei Erzeugung im Kapillarrohr erklärt sich ungezwungen durch den Starkeffekt der bei großer Stromdichte hervortretenden elektrischen Kraftfelder zwischen den einzelnen Ionen; im ungeordneten Kraftfeld dieser Ionen befinden sich die neutralen Träger, welche die Balmerserie aussenden. In einer weiten Röhre, wie wir sie verwandten, muß dieser Starkeffekt, im Einklang mit der Beobachtung, um so mehr zurücktreten, je geringer die Ordnungszahl der Linie ist, er muß also für H_δ und die höheren Glieder am stärksten sein. Die Annahme, daß das längs der positiven Lichtsäule vorhandene elektrische Kraftfeld als Potentialgradient für die Verbreiterung der Balmerserie in Frage käme, ist nicht zutreffend, wie schon Merton und Nicholson gezeigt haben.

Chr. Füchtbauer (Tübingen), Über eine neue Art der Erzeugung von Spektrallinien durch Einstrahlung (Fluoreszenz). (Nach gemeinsam mit A. Kröner und G. Joos ausgeführten Versuchen.)

Bisher erhielt man durch Bestrahlung von sehr verdünntem Quecksilberdampf mit Quecksilberlicht nur die 2 sog. Resonanzlinien 2537 und 1849 in Emission. Es sind die ersten Glieder[1]) der Serien $1,5\,S - mp_2$ und $1,5\,S - mP$. Jetzt gelang uns der Nachweis, daß auch die andern starken Quecksilberlinien, die der unerregte Dampf nicht absorbiert, in Absorption und Emission auftreten, wenn Quecksilberdampf mit sehr star-

1) Bezeichnungen der Serien nach Paschen, der die Quecksilberlinien zum großen Teil erforscht und eingeordnet hat.

kem Quecksilberlicht bestrahlt wird. Wesentlich war dabei, daß in der erregenden Strahlung stets eine der vom unerregten Dampf absorbierbaren Linien, und zwar bei unserm Versuch 2537, zugegen sein mußte, damit eine andere Linie erzeugt werden konnte.

Die Versuchsanordnung war folgende: Die Quecksilberlampe aus Quarzglas (Fig. 1) be-

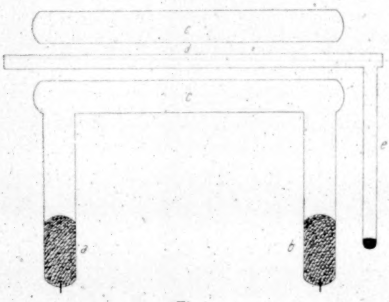


Fig. 1.

stand aus den Zuleitungsschenkeln *a* und *b* und dem ringförmig ausgebildeten, 150 mm langen Leuchtrohr *c*. Das innere Begrenzungsrohr des leuchtenden ringförmigen Raumes hatte eine lichte Weite von 14 mm. In diesem Raum steckte das durch 2 aufgeschmolzene Planplatten geschlossene, 250 mm lange evakuierte Quarzrohr *d*. Es war mit einem Ansatz *e* versehen, in dem sich etwas Quecksilber befand. Durch Einsenken des Ansatzes in Temperaturbäder konnte jeder gewünschte Dampfdruck des *Hg* erzeugt werden. Bei Temperaturen über Zimmertemperatur wurde der nicht im Wasserbad steckende Teil von *d*, soweit er nicht durch die Lampe geheizt wurde, mit einem Brenner so warm gehalten, daß dort keine Kondensation eintrat. Zur Verstärkung der radialen Einstrahlung war das Leuchtrohr der Lampe mit einem wie beim Liebigkühler angeschmolzenen (in der Figur weggelassen) Quarzmantel umgeben, der mit *Hg* gefüllt, das ausgestrahlte Licht nach innen reflektierte.

Die Linien des innern ausgepumpten Rohrs sind natürlich sehr scharf. Deshalb muß das Lampenlicht, wenn es im innern Rohr gut absorbiert werden soll, ebenfalls sehr scharfe Linien haben. Daher wurde die Lampe beständig in Eis gehalten. Um die Kühlung besonders wirksam zu machen, waren die Schenkel recht lang, so daß nicht nur die mit flüssigem *Hg* gefüllten Teile, sondern auch ein Stück des Dampfraums im Eisbad steckte.

Die Wände des innern Rohrs strahlen natürlich etwas diffuses Lampenlicht aus. Um die Strahlung des im innern Rohr befindlichen Dampfes möglichst rein zu erhalten, war an dem Quarzrohr ein Messingrohr befestigt, das im Abstand von 150 mm 2 Blenden von 1 mm Durchmesser trug. Darauf folgte ein Quarzspektrograph. Der Spalt wurde meist so weit gemacht, daß der kreisförmige aus der Blende kommende Lichtfleck die Stelle des leuchtenden Spaltes vertrat. Infolge der Schiefstellung der Platte erscheinen die Spektrallinien daher als kleine Ellipsen mit horizontaler großer Achse. Natürlich kann die Intensität dieser Flecke bequemer verglichen werden als die von Linien.

Ausführung der Versuche.

Durch die Lampe wurde ein Strom von 10—12 Amp. geschickt, und nun wurde bei konstant brennender Lampe der Ansatz des innern Rohrs einmal in ein Wasserbad von 35° (auch bei Zimmertemperatur erhält man schon einen deutlichen Effekt), das andre Mal zur Entziehung des Quecksilberdampfes in feste Kohlensäure getaucht. Im ersten Fall kam aus den Blenden sehr helles Licht, im zweiten Fall sehr wenig Licht heraus, sicher nicht mehr als etwa $^1/_{20}$ bis $^1/_{30}$ des ersten Betrags. Dieses Restlicht wird als diffuses Lampenlicht, von den 2 Abschlußplatten kommend, angesehen. Es hat in der Tat ganz andere Intensitätsverhältnisse als das innere vom Dampf ausgesandte Licht. Von der Stärke des Effektes gibt der Umstand einen Begriff, daß die reproduzierte Aufnahme nur 15 Sek. Belichtungszeit erforderte.

Der Versuch ist ein schlagender Beweis des Serienzusammenhanges im Sinne der Bohrschen Theorie, die mich bei Anstellung des Versuches leitete. Wir deuten ihn also folgendermaßen: Die Linie 1849, die der normale *Hg*-Dampf ebenfalls absorbiert, wird absichtlich durch 2 Quarzglaswände soweit weggenommen, daß sie den Effekt nicht bedingen kann. Dann ist die einzige Linie, die der innere Dampf zunächst absorbiert, die Linie 2537, Symbol $1{,}5\ S - 2\ p_2$. Die Bahn $1{,}5\ S$ ist die natürliche Bahn des Elektrons. Durch das absorbierte Licht der Linie werden Bahnen $2\ p_2$ geschaffen. Da ihr Zurückgehen auf die Bahn $1{,}5\ S$ (unter Ausstrahlung von Resonanzlicht) endliche Zeit erfordert, haben die Atome mit Bahnen $2\ p_2$ eine endliche Konzentration. Diese (energiereicheren) Atome vermögen nun aus der Lampenstrahlung das Licht aller derjenigen Linien zu absorbieren, für welche die Bahn $2\ p_2$ Ausgangsbahn des

Absorptionsprozesses ist, also alle Linien $2p_2 - X$. (Dabei sollten aber hier, wo kein elektrisches Feld besteht, nur Linien möglich sein, für welche der Übergang $2p_2 - X$ ein erlaubter im Sinne des Bohrschen Auswahlprinzips ist.) Von der Bahn X springt nun das Elektron bei einem Teil der Atome zurück auf die Ausgangsbahn $2p_2$, d. h. die Linie $2p_2 - X$ erscheint in „Resonanz". Aber ein anderer Bruchteil der auf Bahnen X umlaufenden Elektronen, welcher von der Entstehung der Bahnen X aus $2p_2$ ganz unabhängig ist, springt auf andere stabilere Bahnen, vor allem auf $2p_1$ und $2p_3$, sowie auf die Bahn $2P$ des Seriensystems einfacher Linien. Hier haben wir einen bisher nicht beobachteten, von der „Resonanz" verschiedenen Fall der Erregung von Linien durch Bestrahlung mit Licht anderer Linien realisiert. Bemerkenswert ist, daß wir auf diesem Umweg, obwohl wir die gleichfalls vom unerregten Dampf absorbierte Linie $1{,}5S - 2P$ des Einfachlinienspektrums nicht aus der Lampe einstrahlen, doch zur Bahn $2P$ und damit zum System einfacher Linien gelangen. In der Tat zeigen unsere Aufnahmen des Lichts des inneren Rohres nicht nur alle starken Linien des Tripletsystems, sondern auch die des Systems einfacher Linien, für die die benutzte Viridinplatte empfindlich ist. Wir betrachten die projizierte, nur 15 Sek. belichtete Aufnahme (Fig. 2). Sie zeigt außer-

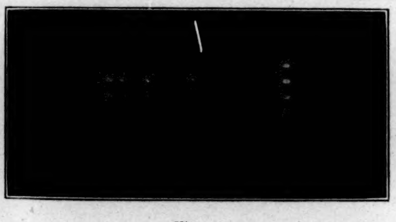


Fig. 2.

ordentlich stark vom Grün an alle ersten Glieder von Serien des Einfachlinien- und des Tripletsystems (zweite Serienglieder) haben wir mit etwa $^1/_{10}$ mm breitem Spalt, der zur Trennung von den stärksten Linien nötig war, und etwas längerer Exposition im Licht des inneren Rohrs erhalten, wenn auch erheblich schwächer als die 1. Glieder.

Im einzelnen übersehen wir die Vorgänge am schnellsten durch einen Blick auf die mir von Herrn Dr. Grotrian freundlichst überlassene schematische Darstellung der Quecksilberlinien (Fig. 3). Zum Beispiel kommt man

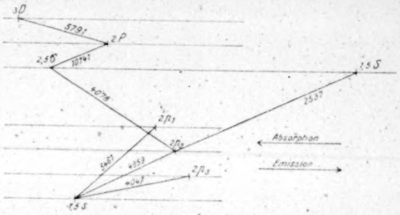


Fig. 3.

durch Absorption von $2p_2 - 1{,}5s$, nämlich 4359, auf die Bahn $1{,}5s$. Aus dieser springt das Elektron auf die stabileren Bahnen $2p_1$, $2p_2$, $2p_3$, d. h. der Dampf emittiert nicht nur wieder 4359 („Resonanz"), sondern auch die Linien 5461, Symbol $2p_1 - 1{,}5s$, sowie 4047, Symbol $2p_3 - 1{,}5s$, also das 1. Triplet der 2. Nebenserie. Die auf diese Weise geschaffenen Atome mit Bahnen $2p_1$ und $2p_3$ absorbieren jetzt aus dem Lampenlicht alle Linien $2p_1 - Y$ und $2p_3 - Y$. Man sieht, daß man in unserer Röhre so das Triplet- und das Einfachliniensystem erhält. (In Fig. 3 sind nur wenige Beispiele gezeichnet.)

Die „Funkenlinie" 2848 bot besonderes Interesse, weil sie von den im Lampenlicht genügend stark vorhandenen und mit unserer Anordnung photographierbaren Linien allein mit Sicherheit dem Dublettsystem angehört, das von Sommerfeld und Kossel einem andern Träger, dem einwertig positiven Ion, zugeschrieben wird. Diese Linie wurde erst durch etwa 100fache Aufnahmezeit schwach im Licht des inneren Rohrs erhalten, und zwar war kein Unterschied erkennbar bei Kohlensäurekühlung und bei Erwärmung des Ansatzes. Das heißt also, sie ist, wie zu erwarten, in der neuen Strahlung nicht nachweisbar, sondern muß dem diffusen Lampenlicht zugewiesen werden. Das nämliche Verhalten zeigte die gleichfalls als „Funkenlinie" bekannte Linie 3984.

Die außerordentliche Stärke des neuen Effektes wird folgendermaßen verständlich: Bei einer Überschlagsrechnung war für die Rückbildungszeit der W. Wiensche experimentelle Wert oder auch die Zeit angesetzt worden, in der nach der klassischen Theorie die nämliche Energie ausgestrahlt wird, was immer angenähert richtige Resultate gibt. Diese Rechnung hatte bereits eine Konzentration der Atome mit Bahnen $2p_2$ ergeben, die den Versuch aussichtsvoll erscheinen ließ. Natürlich war aber die wirkliche Sachlage für die Beobachtung des gesuchten Effekts viel

günstiger. Denn das nach Absorption wieder ausgestrahlte Licht geht ja nicht ganz verloren, sondern es wird zum sehr großen Teil neuerdings absorbiert, und von dem schließlich ausgestrahlten wird ein großer Teil vom Reflexionsmantel zurückgeworfen. Vielmehr herrscht im Innern des Rohrs ein Zustand, der mit demjenigen einer Hohlraumstrahlung einigermaßen verwandt ist, und zwar bildet er, mit seinen Übergängen zwischen den verschiedenen Bohrschen Bahnen, etwa eine angenäherte Veranschaulichung der Vorgänge, die Einstein[1]) in seiner Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes benutzt.

Auf der Aufnahme sehen Sie noch folgende Erscheinung, die im Einklang mit unserer Deutung des Experimentes steht: Bei von 5 zu 5 Amp. gesteigerter Stromstärke erscheint ein Maximum der Stärke aller Linien bei etwa 10 Amp. Die Erklärung für die starke Abnahme der Helligkeit des inneren Rohrs bei Zunahme des Stroms von 10 auf 20 Amp. gibt ein Blick auf die diffuse Lampenstrahlung (Aufnahme des aus den Blenden kommenden Lichts bei Kohlensäurekühlung). Sie wächst nämlich für alle anderen Linien bei Steigerung des Stroms von 10 auf 20 Amp., jedoch für die Resonanzlinie 2537 nimmt sie stark ab, wodurch die Abnahme aller Linien im inneren Rohr bedingt wird, da dieselben dort nach unserer Theorie nur durch Mitwirkung von 2537 zustande kommen können. Die Abnahme der Linie 2537 in der Lampenstrahlung erklärt sich aus der mit zunehmender Stromstärke (Temperatur) gesteigerten Dichte des *Hg*-Dampfes in der schwächer leuchtenden, der Gefäßwand anliegenden Schicht. Diese Zunahme muß gerade diejenige Linie schwächen, die vom unerregten Dampf absorbiert wird.

Die neue Methode dürfte sich vielleicht eignen zum Ordnen noch nicht entwirrter Spektren, in denen verschiedene Träger vorkommen. Denn sie ermöglicht z. B. beim Quecksilber, Funkenlinien von Linien des einfachen und Triplet-Systems zu unterscheiden. Ferner kann man mit Hilfe unserer Methode im inneren Rohr sehr scharfe Linien erzeugen, auch wenn das Lampenlicht ein wenig Verbreiterung aufweist. Zur Beobachtung von Starkeffekten könnte die Röhre vielleicht auch geeignet sein.

Für die wertvolle Unterstützung, ohne welche die Arbeit nicht ausführbar gewesen wäre, bin ich Herrn Dr. A. Kröner von der Firma Heraeus zum größten Dank verpflichtet, ebenso der Firma Heraeus für die Anfertigung der Lampen, deren zweite mir leihweise überlassen wurde. Herrn Dr. Back möchte ich für seine wertvolle Hilfe bei den ersten Versuchen auch hier verbindlichst danken; ebenso Herrn Prof. Paschen für die freundliche Überlassung der Mittel des Tübinger Instituts. Die 1. Lampe beschaffte ich aus Mitteln der Württembergischen Gesellschaft der Wissenschaften, der ich meinen ergebensten Dank ausspreche.

1) A. Einstein, diese Zeitschr. **18**, 121, 1917.

Diskussion.

Rohn schlägt vor, mit Funken anzuregen. Ist das nicht vorteilhaft?

Füchtbauer: Ich glaube das nicht. Mit dem Funkeninduktor sind keine Versuche gemacht worden.

Franck: Resonanzlinien nennt man nur die ersten Glieder der Absorptionshauptserien, bei Anregung aller anderen Linien wird das Licht nicht nur mit derselben Wellenlänge reemittiert, sondern es ergeben sich verschiedene Möglichkeiten für das Zurückfallen des Elektrons und damit verschiedene Wellenlängen. Man muß dann von Fluoreszenz sprechen.

Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen haben wir[1]) noch durch folgenden Versuch unsere oben entwickelte Auffassung erheblich gestützt: Wir brachten in den engen Raum zwischen Lampenrohr und Fluoreszenzrohr eine dünne Glasröhre, welche alle Hauptlinien des Quecksilbers oberhalb 2537 gut durchläßt, dagegen nur ganz wenig vom Licht der Linie 2537. In der Tat verschwand jetzt der Effekt vollkommen, d. h. die Linien hatten beim Entwickeln von Quecksilberdampf im inneren Rohr keine größere Intensität als bei Wegnahme des Dampfes durch Kühlung mit fester Kohlensäure. Es liegt also wirklich eine Form von Resonanz bzw. Fluoreszenz vor, deren Vorhandensein im Gegensatz zu früher bekannten Erscheinungen an die gleichzeitige Einstrahlung einer ganz anderen Wellenlänge, nämlich 2537, geknüpft ist.

1) Chr. Füchtbauer und G. Joos.

W. Grotrian (Berlin-Dahlem), Gesetzmäßigkeiten im Spektrum des Neons.

In einer bedeutsamen Arbeit hat F. Paschen[1]) auf Vorarbeiten von Watson und K. W. Meißner fußend fast sämtliche im Geißlerrohr beobachtbaren Linien (ca. 800—900)

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 405, 1919.

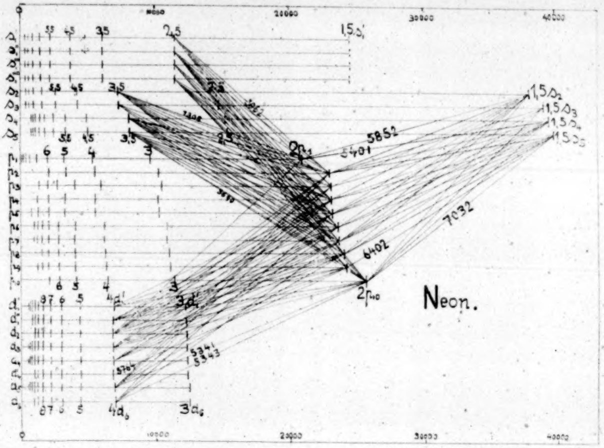


Fig. 1.

des Neonspektrums in ein System von Haupt- und Nebenserien eingeordnet. Dabei ergaben sich gegenüber den bisher bekannten Serienspektren interessante Neuigkeiten. Die wichtigste ist wohl die, daß die Vielfachheit der Termfolgen erheblich gewachsen ist. Paschens Analyse ergab im ganzen acht s-Termfolgen, zehn p-Termfolgen und acht d-Termfolgen. Da der mit dem Planckschen Wirkungsquantum h multiplizierte Wert eines Termes im Sinne der Bohrschen Atomtheorie gleich der Energie einer quantentheoretisch möglichen Anordnung der Elektronenbahnen der äußeren Elektronenschale ist, so gibt die Vielfachheit der Terme zugleich einen Überblick über die außerordentlich große Zahl möglicher Elektronenbahnen. Da beim Neon sich acht Elektronen in der äußeren Schale bewegen, ist diese große Zahl nicht weiter erstaunlich.

Um nun einen Überblick zu gewinnen über die Größe der Terme und die Entstehung der einzelnen Spektrallinien durch Kombination zweier Terme (Übergang zwischen zwei möglichen Elektronenanordnungen), wollen wir eine graphische Darstellung benutzen, wie sie auch von Bohr[1]) in seinem am 27. April 1920 in der Sitzung der deutschen physikalischen Gesellschaft in Berlin gehaltenen Vortrage zur Darstellung des *Na*-Spektrums benutzt worden ist.

Wir tragen dazu in Fig. 1 auf horizontalen Skalen der Wellenzahlen die aus den Tabellen der Paschenschen Arbeit entnommenen Werte der Terme auf und markieren diese durch einen kurzen vertikalen Strich dergestalt, daß also z. B. der Abstand des vertikalen Striches, bei dem die Bezeichnung $1{,}5\,s_1'$ steht, von der links befindlichen vertikalen Nullinie der Wellenzahlenskala gleich dem Wert des Termes $1{,}5\,s_1' = 24413{,}05$ ist. Dabei ist zu bemerken, daß die Genauigkeit der graphischen Darstellung natürlich in keiner Weise an die der Berechnung in Zahlwerten heranreicht, so daß Terme, die in Wirklichkeit ein wenig voneinander verschieden sind, in der Figur als völlig gleich erscheinen. Dafür gibt aber die Figur eine Übersicht, die aus Tabellen nur schwer zu gewinnen ist.

Wir sehen nun zunächst die acht s-Termfolgen, die untereinander aufgetragen sind. Diese acht zerfallen wieder in zwei Gruppen von je vier Termfolgen. Bei den ersten vier Folgen, die Paschen mit s_1', s_1'', s_1''' und s_1'''' bezeichnet, unterscheiden sich die Werte der Terme der gleichen Laufzahl (Quantenzahl) in den verschiedenen Folgen so wenig voneinander, daß die Unterschiede in der Figur nicht hervortreten, dagegen sind die Unterschiede in den vier Folgen der zweiten Gruppe, die Paschen mit s_2, s_3, s_4 und s_5 bezeichnet, erheblich größer. Es folgen darunter die zehn Folgen der p-Terme, die Paschen in der Reihenfolge, die durch die Größe des Termes $2p_i$ bestimmt ist, mit den Indizes $i = 1$ bis 10 versehen hat. Schließlich sind unter den p-Termen die beobachteten acht d-Termfolgen aufgetragen, deren Bezeichnung aus der Figur leicht zu ersehen ist.

Die Gesamtheit der kurzen vertikalen Striche

1) N. Bohr, Zeitschr. f. Phys. **2**, 423, 1920.

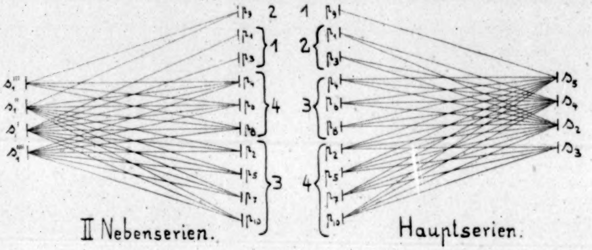


Fig. 2.

gibt im Sinne Bohrs auch ein Bild für die Energien der möglichen Quantenbahnen.

Die eigentlichen Spektrallinien entstehen nun durch Kombination zweier Terme, d. h. durch Übergang des Elektronensystems aus einer möglichen Anordnung in eine andere. Einen solchen Übergang deuten wir in der Figur an durch eine Verbindungslinie zwischen den beiden Termpunkten. Die Gesamtheit der Verbindungslinien gibt dann erstens einen Überblick über die auftretenden Spektrallinien, zweitens ist die Horizontalprojektion jeder Verbindungslinie ein Maß für die Wellenzahl der betreffenden Spektrallinie.

Die beobachteten Linien ordnen sich nun wie bei anderen Spektren in ein System von Haupt- und Nebenserien ein, nur mit dem Unterschiede, daß wir hier nicht eine oder zwei Hauptserien, sondern 30 haben. Die Wellenzahl einer Hauptserienlinie ist in der Paschenschen Terminologie gegeben durch

$$\nu = 1{,}5\, s_i - m p_j, \qquad m = 2, 3, 4, 5, 6 \ldots.$$

Jedem möglichen Wert der Indizes i und j' entspricht eine mögliche Hauptserie, da es für i vier mögliche Werte ($i = 2$, 3, 4 und 5) gibt[1]) und für j' zehn mögliche Werte, so wären im ganzen 40 Hauptserien möglich, von denen aber nur 30 beobachtet sind. Die ersten Linien dieser Hauptserien, mit den Frequenzen

$$\nu = 1{,}5\, s_i - 2 p_j'$$

sind in der Fig. 1 eingezeichnet.

Diesen Hauptserien vollkommen analog sind II. Nebenserien gegeben durch die Formel

$$\nu = 2 p_j' - m s_i, \qquad m = 2{,}5,\ 3{,}5\ 4{,}5 \ldots.$$

wo j' wieder die Werte 1 bis 10 und i die vier Werte 2, 3, 4 und 5 annehmen kann. Von den möglichen 40 Serien sind 29 beobachtet, und zwar dieselben Kombinationen von i und j' wie bei den Hauptserien mit Ausnahme der Serie

$$\nu = 2 p_4 - m s_4.$$

Von diesen Serien sind die Linien

$$\nu = 2 p_i' - 3{,}5\, s_i$$

eingezeichnet. Die Übergänge von $2{,}5\, s_i$ aus würden sehr ultrarote Linien ergeben, die bisher nicht beobachtet sind. Diese Terme sind daher auch nur aus den Serienformeln berechnet.

Bei den II. Nebenserien sind nun auch die Übergänge von den s_1-Termen aus beobachtet. Es wären wieder 40 weitere II. Nebenserien möglich, deren Frequenzen

$$\nu = 2 p_j' - m s_1{}^i, \qquad m = 1{,}5,\ 2{,}5,\ 3{,}5,\ 4{,}5 \ldots.$$

Von diesen sind 28 beobachtet. Die ersten Linien dieser Serien

$$\nu = 2 p_i' - 2{,}5\, s_1{}^i$$

sind in der Figur eingetragen.

Die I. Nebenserien entstehen durch Übergänge von den d-Termen nach Termen $2 p_i$. Von 80 möglichen Serien sind 44 beobachtet. Die Linien

$$\nu = 2 p_i' - 4 d_i$$

sind eingetragen.

Die Figur gibt so einen Überblick über den erstaunlichen Reichtum von Linien im Neonspektrum. Aber auch hier ist es so wie bei den meisten anderen Spektren. Von der ungeheuer großen Zahl möglicher Kombinationen oder möglicher Übergänge zwischen Quantenbahnen tritt bei normalen Anregungsbedingungen nur eine beschränkte Anzahl auf. Auch hier waltet ein Auswahlprinzip oder ein Übergangsverbot, und es ist interessant nachzusehen, ob irgendwelche Gesetzmäßigkeiten diese Auswahl bestimmen. Das ist nun tatsächlich der Fall und tritt deutlich hervor, wenn wir die Terme nicht wie bei Paschen nach der Größe, sondern nach der Zahl der von ihnen ausgehenden Übergänge anordnen und, ohne die Größe der Terme zu berücksichtigen, die Mannigfaltigkeit der Terme durch vertikal übereinanderstehende

1) Die Übergänge nach den Termen $1{,}5\, s_1'$, $1{,}5\, s_1''$ .... würden außerordentlich weit im Ultraroten gelegenen Linien entsprechen, die nicht beobachtet werden können. Die Werte der Terme $1{,}5\, s_1'$, $1{,}5\, s_1''$ .... sind auch nur aus den Serienformeln durch Extrapolation gewonnen.

Striche markieren, wie es in Fig. 2 geschehen ist. Tragen wir dann die tatsächlich beobachteten Kombinationen wieder als Verbindungslinien ein, so entsteht das Bild der Fig. 2, aus der nun die Gesetzmäßigkeit in der Auswahl der Übergänge in die Augen springt. Die rechte Hälfte der Figur stellt den Komplex der 30 Hauptserien, der linke Teil den Komplex der 28 II. Nebenserien dar. Man sieht zunächst, daß die zehn p-Terme in vier Untergruppen zerfallen, je nach der Zahl der von ihnen ausgehenden Übergänge. Diese Gruppen sind durch Klammern zusammengefaßt. Die erste Gruppe bildet p_9, die zweite p_1 und p_3, die dritte p_4, p_6 und p_8, die vierte schließlich p_2, p_5, p_7 und p_{10}. Im Komplex der Hauptserien geht von p_9 nur ein Übergang nach s_5, von p_1 und p_3 gehen je zwei Übergänge nach s_4 und s_2, von p_4, p_6 und p_8 gehen je drei Übergänge nach s_5, s_4 und s_2, von p_2, p_5, p_7 und p_{10} gehen Übergänge nach allen vier Termen s_2, s_3, s_4, s_5. Bei den II. Nebenserien bleiben dieselben Untergruppen bestehen, doch ist die Zahl der Übergänge von den einzelnen Untergruppen aus eine andere als bei den Hauptserien und durch die Zahlen 2, 1, 4, 3 gekennzeichnet. Da in das vorliegende Bild sämtliche beobachtete Serien eingetragen und keine hinzugefügt oder weggelassen ist, so kann man wohl nicht daran zweifeln, daß wir es hier mit einer gesetzmäßigen Auswahl der Übergänge zu tun haben.

Für den Komplex der II. Nebenserien

$$\nu = 2p_i' - ms_i \qquad i = 2, 3, 4, 5$$

gilt dasselbe Schema wie für die Hauptserien, jedoch fehlt, wie schon erwähnt, die Serie

$$\nu = 2p_4 - ms_4,$$

wodurch natürlich die Symmetrie des Bildes gestört wird. Ich möchte vermuten, daß diese Serie doch vorhanden ist. Aus welchem Grunde sie sich der Beobachtung entzieht, weiß ich nicht.

Es liegt nun nahe, auch die den I. Nebenserien entsprechenden Übergänge zwischen d- und p-Termbahnen in ein ähnliches Schema einzuordnen, wobei man natürlich verlangen muß, daß die Einteilung der p-Terme in vier Untergruppen auch hier erhalten bleibt. Ohne weiteres gelingt eine solche Einteilung nicht, jedoch glaube ich, daß das durch Fig. 3 wiedergegebene Bild wohl das Richtige treffen wird. Von den acht d-Termen ordnen sich zwanglos die Übergänge von d_4', d_1', d_3, d_2 und d_6 in ein Schema ein, bei dem die einmal erkannten Untergruppen der p-Terme erhalten bleiben. Auch bei p_4 entsteht keine erhebliche Schwierigkeit. Hier sind von der Serie

$$\nu = 2p_7 - md_4$$

nur zwei Linien mit den Intensitäten 4 und 0,5

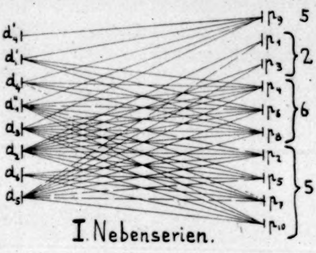


Fig. 3.

von Paschen vermerkt. Diese passen nicht in das Schema. Wenn wir sie bei der Einordnung weglassen, so läßt sich das wohl rechtfertigen. Erheblichere Unannehmlichkeiten bereiten die Übergänge von d_1'' und d_5 aus. Bei d_1'' verlangt die Einordnung in das Schema das Vorhandensein der beiden Serien

$$\nu = 2p_6 - md_1'',$$
$$\nu = 2p_2 - md_1''.$$

Die Linien der ersteren Serie würden dicht neben denen der Serie

$$\nu = 2p_6 - md_1'$$

und zum Teil zwischen zwei starken Linien liegen, so daß es wohl möglich wäre, daß aus diesem Grunde diese Serie bisher der Beobachtung entgangen ist, für das Fehlen der Serie

$$\nu = 2p_2 - md_1''$$

vermögen wir aber zunächst keine plausiblen Gründe anzugeben. Ähnliches gilt für die von d_5 aus zu erwartenden Übergänge nach p_1, p_5 und p_7.

Für die erste Linie der Serie

$$\nu = 2p_1 - md_5$$

ergäbe sich nach Paschens Berechnungen die Wellenzahl

$$\nu = 14004{,}594,$$

während in den Tabellen der Wert

$$\nu = 14004{,}29$$

für eine mit der Intensität 3 beobachtete, aber nicht in das Serienschema eingeordnete Linie enthalten ist. Ob diese Zuordnung richtig ist, muß vorläufig offen bleiben, um so mehr, da die Identifizierung höherer Glieder dieser Serie mit beobachteten, aber nicht eingeordneten Linien nicht gelingt.

Für das Fehlen der Serien

$$\nu = 2p_5 - md_5$$
$$\nu = 2p_7 - md_5$$

vermag ich keine Gründe anzugeben, es wäre aber wohl wünschenswert, nach diesen und den oben erwähnten Serien noch einmal besonders zu suchen. Dabei ist zu bemerken, daß sie bei

normalen Anregungsbedingungen beobachtet werden müßten, denn wir wissen vor allem aus den Beobachtungen von Stark und seinen Schülern[1]) am Helium, daß bei Anwendung sehr starker elektrischer Felder auch Serien auftreten können, bei denen die gewöhnlichen Auswahlprinzipien durchbrochen sind.

Fügen wir zu den von Paschen gefundenen die vier oben erwähnten Serien hinzu (in der Fig. 3 sind diese Übergänge gestrichelt eingezeichnet), so entsteht ein Schema, bei dem die Anzahl der Übergänge zu den vier Untergruppen der p-Terme durch die Zahlen 5, 2, 6 und 5 gekennzeichnet ist.

Nachdem sich aus diesen Überlegungen eine Einteilung der p-Terme in vier Untergruppen ergeben hat, wird man sich nach weiteren Prüfsteinen für dies Resultat umsehen. Dazu kann nun die von Paschen gemachte Entdeckung herangezogen werden, daß zur formelmäßigen Darstellung der Termfolgen die Ritzsche Formel nicht immer ausreicht, sondern durch andere Formeln zu ersetzen ist. Eine Folge von Termen läßt sich stets darstellen durch

$$T_m = \frac{N}{[f(m)]^2} \qquad m = 1, 2, 3, 4 \ldots;$$

wo N die Rydbergkonstante und $f(m)$ eine Funktion des ganzzahligen Parameters m ist. Für $f(m)$ ergeben sich bei den zehn p-Termfolgen folgende Funktionen

$$p_9 \quad f_9(m) = m + p_9 + \frac{\pi_9}{m^2}$$

$$p_1 \quad f_1(m) = m + p_1 + \frac{\pi_1}{m} + c\sqrt{m e^m}$$

$$p_3 \quad f_3(m) = m + p_3 + \frac{\pi_3}{m} + c\sqrt{m e^m}$$

$$p_4 \quad f_4(m) = m + p_4 + \frac{\pi_4}{m} + c e^{m/2}$$

$$p_6 \quad f_6(m) = m + p_6 + \frac{\pi_6}{m^2}$$

$$p_8 \quad f_8(m) = m + p_8 + \frac{\pi_8}{m^2}$$

$$p_2 \quad f_2(m) = m + p_2 + \frac{\pi_2}{m} + c e^{m/2}$$

$$p_5 \quad f_5(m) = m + p_5 + \frac{\pi_5}{m} + c e^{m/2}$$

$$p_7 \quad f_7(m) = m + p_7 + \pi_7 \cdot e^{1/m^2} + c \cdot e^{m/2}$$

$$p_{10} \quad f_{10}(m) = m + p_{10} + \frac{\pi_{10}}{m^2} + c e^{m/2} \text{ oder } m + p_{10} + \pi_{10} e^{2/m} + c \cdot e^{m/2}.$$

Wie man sieht, zeigt $f(m)$ für die einzelnen Untergruppen im allgemeinen denselben Charakter, eine Ausnahme macht dabei allerdings die Termfolge p_4.

Entscheidende Aufschlüsse über die Zusammengehörigkeit der einzelnen Terme wären aus Beobachtungen über den Zeeman- und Stark-Effekt an Neonlinien zu erwarten. Über letzteren liegt eine Arbeit von Nyquist[1]) vor, die dem Verfasser aber nicht zugänglich ist. Der Zeeman-Effekt an Neonlinien ist von Lohmann[2]) untersucht worden, dessen Dissertation dem Verfasser zur Zeit der Niederschrift dieser Arbeit nicht zur Verfügung steht. Soviel sich aus den Angaben Paschens über diese Arbeit ersehen läßt, ist das bisher vorliegende Material noch nicht sehr ergiebig.

Schlüsse über die Gleichartigkeit von Termen kann man wohl nur dann ziehen, wenn Kombinationen desselben Termes mit verschiedenen anderen denselben Typ, und zwar einen anormalen ergeben. Als Bestätigung für die Gleichartigkeit der Terme p_1 und p_3 kann man die Tatsache betrachten, daß die Linien

$$\nu = 1{,}5\, s_4 - 2\, p_3$$

und

$$\nu = 1{,}5\, s_4 - 2\, p_1$$

denselben Zeeman-Typ und zwar ein $^3/_2$ normales Triplet ergeben. Weiter kann man aus der Verschiedenheit des Zeeman-Typs für die Linien

$$\nu = 1{,}5\, s_5 - 2\, p_9$$
$$\nu = 1{,}5\, s_5 - 2\, p_8$$
$$\nu = 1{,}5\, s_5 - 2\, p_5$$

schließen, daß die Terme p_9, p_8 und p_5 nicht zu derselben Gruppe gehören, was mit unserer Einteilung im Einklang ist. Denselben Schluß kann man aus der Verschiedenheit der Zeeman-Typen von

$$\nu = 1{,}5\, s_4 - 2\, p_8$$

und

$$\nu = 1{,}5\, s_4 - 2\, p_3$$

für die Termfolgen p_8 und p_3 ziehen.

Weitere Schlüsse, die sich gegebenenfalls auch auf die Zusammengehörigkeit verschiedener s- und d-Termfolgen erstrecken könnten, haben, wie gesagt, ein genaueres Studium des Zeeman-Effektes der Neonlinien zur Voraussetzung.

Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen ist von Paschen[3]) ein Nachtrag zu seiner Arbeit über das Spektrum des Neons erschienen. Dieselbe bedingt folgende Berichtigungen bzw. Ergänzungen der vorstehenden Arbeit:

1) J. Koch, Ann. d. Phys. **48**, 98, 1915; J. Stark, Ann. d. Phys. **48**, 210, 1915; G. Liebert, Ann. d. Phys. **56**, 599 u. 610, 1918.

1) Nyquist, Phys. Rev. (II), 1917, S. 226.
2) W. Lohmann, Diss. Halle 1907, S. 54—58.
3) F. Paschen, Ann. d. Phys. **63**, 201, 1920.

Die bisher als II. Nebenserien bezeichneten Serien

$$\nu = 2p_i - ms_1^i \qquad m = 3{,}5,\ 4{,}5,\ 5{,}5 \ldots$$

sind als I. Nebenserien anzusehen.

Die vermutete Einordnung der Linie

$$\nu = 2p_1 - 4d_5 = 14004{,}29$$

wird durch Paschen bestätigt.

Die in der vorstehenden Arbeit dargelegten Gesetzmäßigkeiten in der Auswahl der Kombinationen sind auch in Paschens Tabellen IIa, IIIb und IV enthalten; es wird dort auch ein ähnlicher Rückschluß auf die Zusammengehörigkeit verschiedener p-Termfolgen gezogen, der aber nicht soweit geht wie der des Verfassers, ohne mit diesem in Widerspruch zu stehen. Durch die Neuberechnung der Termfolgen verliert der aus dem Charakter der Funktionen $f(m)$ gezogene Rückschluß auf Zusammengehörigkeit von p-Termfolgen an Beweiskraft, bleibt immerhin bemerkenswert.

Von besonderem Interesse erscheinen in diesem Zusammenhange die Überlegungen, die Sommerfeld[1]) in seiner inzwischen erschienenen Arbeit über die Rungeschen Nenner der Termfolgen ausstellt. Die dort wiedergegebene Tabelle VIII scheint mit den Überlegungen der vorstehenden Arbeit vereinbar, wenn man annimmt, daß die Gruppe der vier Terme p_2, p_5, p_7 und p_{10} in zwei weitere Untergruppen p_2, p_7 einerseits und p_5, p_{10} andrerseits zerfällt.

1) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **63**, 221, 1920.

BESPRECHUNGEN.

L. Rougier, Die Materialisierung der Energie. Abhandlung über Relativitätstheorie und Quantentheorie. 148 S. Paris 1919.

Die kleine Schrift entwickelt von einem systematischen philosophischen Gesichtspunkt aus in übersichtlicher, weiteren Kreisen zugänglichen Form die Ergebnisse der neuesten physikalischen Entwicklung. Die mitgeteilten Tatsachen sind dem Physiker bekannt; es genügt zu berichten, in welchen Zusammenhang sie gestellt werden.

Man unterscheidet — bemerkt der Verfasser einleitend — seit Comte zwei Gattungen von Problemen: die durch die exakten Wissenschaften prinzipiell lösbaren und die unlösbaren metaphysischen. Manche metaphysischen Probleme erweisen sich als falsch gestellte Fragen und verschwinden bei fortschreitender Entwicklung; so, wenn man ausgehend von einem Dualismus zwischen wägbarer Materie nnd unwägbarer Energie deren Wechselwirkung verstehen will. Alle damit zusammenhängenden Schwierigkeiten lassen sich durch die Relativitätstheorie und Quantentheorie beseitigen, wonach die Energie Trägheit, Gewicht und Struktur besitzt. Man kann diese Wandlung unserer Auffassung als Materialisierung der Energie bezeichnen. (Vorrede.)

Im ersten Kapitel werden die Postulate des Dualismus formuliert:

1. Die Energie ist nur in der Materie lokalisiert.
2. Anwesenheit der Energie in einem Körper vermehrt nicht seine Trägheit.
3. Insbesondere Anwesenheit der kinetischen Energie nicht seine Masse.
4. Energieabsorption und -emission durch Strahlung ändert nicht seine Masse.
5. Die Masse eines Körpers ist unzerstörbar; das Prinzip der Erhaltung der Masse ist verschieden vom Prinzip der Erhaltung der Energie.

Diese Ansicht führt zu großen Schwierigkeiten; um sie zu beheben, hat man versucht, eines der letzten Elemente auf das andere zurückzuführen (Atomistik, Kraftzentrentheorie), aber diese Bemühungen sind gescheitert (1. Kapitel). Die Schwierigkeiten verschwinden in der neuen Auffassung. Nachdem der Verfasser einen kurzen Abriß der speziellen Relativitätstheorie gegeben hat (2. Kapitel), zeigt er, wie in der elektromagnetischen Feldtheorie die Postulate des Dualismus zerstört werden; das erste durch Faraday, das zweite durch J. J. Thomson und M. Abraham (3. Kapitel). Aus diesen Bestrebungen erwuchs die Elektronentheorie, die zur „Dematerialisierung der Materie" führte; die Materie löst sich auf in Elektronen oder Löcher im Äther (4. Kapitel). Das 5. Kapitel handelt im Gegensatz dazu von der „Materialisierung der Energie": Aus der Elektronentheorie wird der Satz abgeleitet, daß die Masse eines Elektrons seiner Energie gleich ist (Lichtgeschwindigkeit = 1) und aus der Relativitätstheorie ergibt sich die Verallgemeinerung dieser Gleichung auf alle Körper. Aus dem Vorhandensein des Strahlungsdruckes folgt ferner die Trägheit auch der Strahlungsenergie, im Widerspruch mit den Postulaten 3—5 des Dualismus (5. Kapitel). Weil Trägheit, besitzt die Energie auch Schwere. Das folgt aus der Äquivalenz von träger und schwerer Masse, die durch die Eotvösschen Versuche und nach J. Langevin durch die Abweichung der Atomgewichte von der Ganzzahligkeit bewiesen wird. Im Anschluß hieran bespricht der Verfasser die allgemeine Relativitätstheorie, die Gravitationstheorie und deren astronomische Bestätigung (6. Kapitel). Die bisherigen Ausführungen haben gezeigt, daß der Begriff der Masse in den der Energie aufgeht. Aber es gibt zwei Energieformen: Elektronenenergie und Strahlungsenergie; beide haben Trägheit und Gewicht; das Problem aber, ihre Wechselwirkung zu verstehen, tritt an Stelle des Pseudoproblems von der Wirkung des Unwägbaren auf das Wägbare. Eine erste Antwort gibt die klassische Elektronentheorie, die annimmt, daß Beschleunigungen der Elektronen Wellen im Äther hervorrufen. Sie versagt bei der Erklärung der schwarzen Strahlung, was Anlaß zur Aufstellung der Quantentheorie wurde. Deren Grundsätze werden entwickelt (7. Kapitel).

Aus den neuen Forschungen gehen also zwei verschiedene Weltanschauungen hervor: 1. die Dematerialisierung der Materie, wonach Materie nur in den singulären Punkten das Faraday-Maxwellschen Dielektrikums besteht. 2. die Materialisation der Energie, wonach die Energie Trägheit, Gewicht und Struktur erhält und in zwei Formen erscheint:

Materie und Strahlung. Die Gemeinsamkeit der Eigenschaften dieser beiden Formen erklärt ihre Wechselwirkung und das alte metaphysische Problem von der Wirkung des Unwägbaren auf das Wägbare verschwindet als ein Pseudoproblem (8. Kapitel). Hertz.

W. Ostwald, Die Farbenlehre. II. Buch: Physikalische Farbenlehre. XII u. 259 S. m. 64 Fig. im Text. Leipzig, Verlag Unesma. 1919. Geheftet M. 13.—, geb. M. 15.60.

—, Die Harmonie der Farben. VI u. 48 S. m. 22 Fig. im Text. Leipzig, Verlag Unesma. 1918. Geheftet M. 2.60.

—, Die Farbschule. Eine Anleitung zur praktischen Erlernung der wissenschaftlichen Farbenlehre. VI u. 48 S. mit 6 Tafeln u. 11 Fig. im Text. Leipzig, Verlag Unesma. 1919. Gebunden M. 9.75.

—, Der Farbkörper und seine Anwendung zur Herstellung farbiger Harmonien. 12 Tafeln m. Text von 24 S. u. 9 Fig. Leipzig, Verlag Unesma. 1919. Ausgabe A auf gelblichem Karton: M. 100.—, Ausgabe B auf weißem Karton: M. 125.—

Unermüdlich ist W. Ostwald tätig, um sein neues System der Farben und der Farbenlehre in Wissenschaft, Kunst, Technik und Kunstgewerbe zur Geltung zu bringen. Ich habe seine ersten, grundlegenden Veröffentlichungen im 20. Jahrgang dieser Zeitschrift S. 357 angezeigt. Jetzt liegen wieder vier Bücher von ihm über den gleichen Gegenstand vor. Das Wichtigste von ihnen — wenigstens für uns an dieser Stelle — ist das oben zuerst genannte, das zweite Buch der großen, auf fünf Bände berechneten Farbenlehre. In ihm behandelt Ostwald die Beziehungen seiner Farbenlehre zu den Ergebnissen der physikalischen Forschung über die Natur der Farben. Dementsprechend werden in den ersten sieben Kapiteln die Grundlagen der Optik in kurzen Zügen dargestellt. Das 8. Kapitel behandelt die Photometrie der unbunten Farben und die Herstellung der Grauleiter nach dem Fechnerschen Gesetz. Das 9. Kapitel erörtert die Beziehungen der Farben des Spektrums zu denen des Farbenkreises. Daß in der von ihm durchgeführten Anordnung der Farben auf seinem Farbenkreise in der Tat ein Fortschreiten in gleichen Stufen verwirklicht ist, beweist Ostwald, indem er die Beziehung seiner Stufen zur Wellenlänge in einer Kurve darstellt und diese mit der Kurve der Unterschiedsempfindlichkeit im Spektrum, wie sie A. Köster und Dieterici festgestellt haben, vergleicht. Kapitel 10 behandelt ausführlich einen der Hauptpunkte der Ostwaldschen Farbenlehre, die Lehre vom „Farbenhalb" (vgl. die frühere Besprechung). Ostwald hat sich bemüht, diesen ganz besonders umstrittenen Teil seiner Lehre einer möglichst objektiven Prüfung zu unterziehen. Während er im 8. Kapitel die Farben seines Farbenkreises mit reinen Spektralfarben verglichen und auf diese Weise die Zuordnung der Wellenlängen zu den Nummern seines Farbenkreises festgestellt hatte, beschreibt er nunmehr einen einfachen Apparat, der ihm gestattet, die Mischfarbe eines beliebig begrenzten Teiles des Spektrums mit den Farben seines Farbenkreises zu vergleichen. Diese Beobachtungen werden ausführlich dargestellt und besonders der Einfluß der Farbenlücke im Spektrum, d. h. das Fehlen der Purpurtöne bei den homogenen Farben, eingehend erörtert. Als Ergebnis stellt Ostwald die vollständige Bestätigung der Lehre vom Farbenhalb hin. So bestechend diese Darlegungen sind, ist mir der Beweis doch offen gestanden nicht ganz einleuchtend, weil sich die Messungen nur auf die Feststellung von Farbtönen beziehen, während die Lehre vom Farbenhalb doch eine Definition der „reinen Farben" geben will. Mir scheinen diese Messungen nur eine Kontrolle für die Richtigkeit der auf anderem Wege hergestellten Zuordnung der Farben und der Wellenlängen zu sein. Interessanter sind die Messungen über die Helligkeit der Farben des Farbenkreises mit Hilfe der Grauleiter und der Vergleich dieser Messungen mit denen von Fraunhofer über die Helligkeit der Spektralfarben. Hier ergibt sich, daß die Helligkeiten von Gegenfarben, in Prozenten ausgedrückt, sich in der Tat sehr nahe zu 100 ergänzen, wie es nach der Lehre vom Farbenhalb der Fall sein muß, und die Übereinstimmung der Helligkeiten der Ostwaldschen Messungen mit denen aus Fraunhofers Messungen berechneten Helligkeiten für die unvollständigen oder vollständigen Farbenhalbe des Spektrums ist ebenfalls gut und spricht in gewissem Sinne für die Richtigkeit der ganzen Überlegungen. Das 11. Kapitel behandelt die Messungen des Farbtones mit Lambertschem Spiegel, mit Polarisationsmischapparat und mit Kreisel und die technische Herstellung der Farbtonleiter, das 12. die Messung des Weiß- und Schwarzgehalts. Hier setzt sich Ostwald eingehend mit seinen Vorgängern, besonders mit Hering, auseinander, der die Bedeutung des Schwarzgehaltes als dritten Bestimmungsstückes einer Farbe an Stelle der Helligkeit ganz richtig erkannt und doch den entscheidenden letzten Schritt zur quantitativen Farbenlehre entschieden abgelehnt habe. Ausführlich wird sodann die Ostwaldsche Methode der Messung des Schwarz- und Weißgehaltes, einerseits im Spektrum, andererseits mit Filtern besprochen. Ostwald versichert, daß die Ergebnisse beider Methoden befriedigend übereinstimmten, und führt als weiteren Beweis für die Richtigkeit des ganzen Verfahrens die vollständige Übereinstimmung des auf diesem Wege ermittelten Reinheitsverhältnisses mit dem durch unmittelbare Messung im Polarisationsmischapparat festgestellten Sättigungsverhältnisse von Gegenfarben an. Das 13. Kapitel bringt das Ostwaldsche System der Farbenbezeichnung. Das 14. behandelt unter dem Namen „Metamere Farben" solche Farben, die trotz verschiedener Zusammensetzung gleiches Aussehen haben. Im 15. Kapitel endlich wird der Gedanke ausgeführt, daß es zweckmäßig wäre, auf allen Gebieten der Anwendung der Farben nicht unbeschränkt aus der etwa eine Million betragenden Anzahl aller unterscheidbaren Farben jede beliebige zu benutzen, sondern sich auf eine endliche und übersehbare Anzahl unter ihnen zu beschränken und alle übrigen vom Gebrauche auszuschließen, gerade so wie man in der Musik auch nicht jeden beliebigen Ton benutzt, sondern nur eine endliche Auswahl, die durch die musikalische Skala und die Festlegung des Kammertones bestimmt sind. Die vollständige Ausführung des Ostwaldschen Farbensystems mit einem Farbkreise von 24 Farbentönen, mit 15 Graustufen und je 104 Abstufungen von jeder Farbe zu Weiß, Schwarz und Grau würde 2535 Farbnormen geben. Ostwald meint, daß eine Beschränkung auf 8 Graustufen und auf je 27 Stufen von der Farbe zum Weiß, Schwarz oder Grau für das praktische Bedürfnis zunächst genügen würde; das würde 680 Farbnormen ausmachen.

Diese kurze Inhaltsangabe mag die Vielseitigkeit des Ostwaldschen Buches und den Reichtum an anregenden Gedanken charakterisieren. In bezug auf die Darstellung soll das Bestreben Ostwalds, alle Fremdwörter zu vermeiden und durch zuweilen recht

kühne Verdeutschungen zu ersetzen, nicht unerwähnt bleiben. Er sagt „kreß“ für orange, „veil“ für violett, „Fächerung“ für Dispersion, „Schluckung“ für Absorption; ein „Schluckzug“ ist eine Absorptionskurve. Aber wo er neue Begriffe bildet, führt er neue Fremdwörter ein! Es ist mir unverständlich, warum er es anderen überläßt, für den überhaupt recht unglücklich gewählten Ausdruck „metamere Farben“ ein gutes deutsches Wort zu erfinden. Mancherlei Flüchtigkeiten sind mir beim Lesen des Buches aufgefallen; einige seien hier zu Nutz und Frommen der Leser verbessert: S. 73 muß es heißen $\sin^2 w$ statt $\tan^2 w$, Fig. 34 auf S. 109 müßte um 90 Grad gedreht sein, um eine dem Text entsprechende Betrachtung zu ermöglichen; in der Tabelle auf S. 110 ist die zum Farbton 94 gehörende Wellenlänge mit 560,0 sicherlich falsch angegeben; vielleicht soll es 562,0 lauten; auf S. 112 oben müssen die Worte „empfindlich“ und „unempfindlich“ vertauscht werden.

Das Studium der Farben hat Ostwald schließlich auch auf die Probleme der Farbenharmonie geführt. Er behandelt sie in dem zu zweit genannten Büchlein, das den Anspruch erhebt, zum erstenmal die Gesetze einer wissenschaftlichen Farbenharmonik darzustellen. Ihren Hauptsatz spricht Ostwald folgendermaßen aus: Harmonisch oder zusammengehörig können nur solche Farben erscheinen, deren Eigenschaften in bestimmten einfachen Beziehungen stehen. Die Darlegung aller denkbaren einfachen Beziehungen, wie sie sich aus dem Bau des Ostwaldschen Farbkörpers (s. unten) ableiten lassen, bildet den Inhalt des Büchleins. Zum Studium dieser Verhältnisse bringt Ostwald durch den Verlag Unesma 15 Farbplatten in den Handel, jede gewissermaßen eine kleine Aluminiumpalette mit 5 bunten und 2 unbunten Farben von gleichem Weiß- und Schwarzgehalte; der ganze Satz kostet 75 Mark.

Das an dritter Stelle genannte Werk, die Farbschule, schließt sich an die im vorigen Jahre besprochene Farbfibel an und bildet gewissermaßen deren nächsthöhere Stufe. Es enthält vor allem die genauen Anweisungen zur Herstellung der sämtlichen Farbenstufen und gibt als Muster zum Einstellen der Farben eine große Anzahl von Farbproben mit den Bezeichnungen des Ostwaldschen Systems, je 24 Proben auf 6 Tafeln.

Eine vollständige Darstellung des gesamten Ostwaldschen Farbsystems in seiner oben angeführten Beschränkung auf 680 Farbnormen stellt schließlich der zuletzt angeführte „Farbkörper“ dar. Der Farbkörper ist die räumliche Anordnung aller bunten und unbunten Farben in einem Doppelkegel, dessen eine Spitze der Ort des reinsten Weiß, die andere der Ort des tiefsten Schwarz ist; die reinen Farben sind auf dem Umfange des äquatorialen Kreises angeordnet, die Abstufungen nach Weiß und nach Schwarz auf den Kegelmänteln, die nach Grau im Innern des Kegels. Die in den Handel gebrachten 12 Tafeln sind die den 24 Farben des Farbenkreises entsprechenden 12 Haupt- oder Achsenschnitte durch diesen Doppelkegel. Jede Tafel enthält also einen Farbenrhombus mit Weiß und Schwarz an der oberen und unteren Ecke, zwei Gegenfarben an den beiden anderen Ecken und 27 Übergängen von der reinen Farbe zu Weiß, Schwarz und Grau, oder anders ausdrückt, jede Tafel enthält zwei farbgleiche Dreiecke in Gegenfarben, die mit ihren Weiß-Schwarz-Seiten aneinander gelegt sind. Der beigegebene Text bringt eine allgemeine Beschreibung des Farbkörpers, erläutert sodann dessen Anwendung zur Bestimmung einzelner Farben und behandelt schließlich wieder an der Hand der Tafeln die Lehre von den harmonischen Farben.

W. König.

H. Diels, Antike Technik. 2. erw. Aufl. 232 S. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner. 1920. Geh. M. 9.—.

Der bekannte Berliner Philologe hat in diesem Buche sieben Vorträge vereinigt über ein Gebiet des Geisteslebens der Griechen, das in der klassischen Bildung unserer Schulen in der Regel arg zu kurz kommt, die wissenschaftliche Naturerkenntnis und ihre Anwendung zur Naturbeherrschung in der Technik.

Der erste der Vorträge: „Wissenschaft und Technik bei den Hellenen“ unterrichtet allgemein über die Ziele des Buches. Anknüpfend an die Anfänge wissenschaftlichen Denkens in der altjonischen Schule glaubt der Verfasser zeigen zu können, daß diese Anfänge astronomisch-mathematischer Theorien verbunden mit genauer Naturbeobachtung solche technischen Leistungen ermöglichten, wie z. B. die Kriegsbrückenbauten, von denen die Geschichtsschreiber bewundernd erzählen. Ja, er geht so weit, daß er in Männern wie Thales, Anaximander und Pythagoras nicht nur theoretische Forscher, sondern gleichzeitig bedeutende Techniker sieht. Mag mancher glauben, daß er damit zu weit gegangen sei, so wird man ihm doch gern folgen, wenn er zeigt, wie die Fortschritte der theoretischen Einsichten immer eine Steigerung der technischen Leistungen nach sich ziehen, und man lernt verstehen, wie unter Einfluß der wachsenden Erfolge der Gedanke, die Natur mathematisch zu beherrschen, überspannt werden konnte, wenn man ihn auf die Architektur oder gar die bildende Kunst anwenden wollte. In dem Genius des Archimedes, dem der Schluß des Vortrages gewidmet ist, sehen wir, solchen Verirrungen gegenüber, das Idealbild einer Vereinigung einzigartiger mathematischer Leistung mit sicherer Erkenntnis der praktischen Möglichkeiten.

Die sechs folgenden Vorträge geben Einzelausführungen. So behandelt der zweite Vortrag die antiken Türen und ihre Verschlüsse. Der dritte Vortrag: „Dampfmaschine, Automat, Taxameter“ wird seinem Titel zum Trotz mehr noch für den Physiker als den eigentlichen Techniker seinen Reiz haben. Der Techniker dürfte die hier nach Heron beschriebenen Instrumente mehr als Spielereien ansehen, während der Physiker aus ihnen ein Bild der Kenntnisse zusammensetzen kann, die uns die antike Physik überliefert hat. Denn vornehmlich durch die Beschäftigung mit Dingen dieser Art, hat sich die Bekanntschaft mit den einfachsten physikalischen Gesetzen durch das Mittelalter hindurch lebendig erhalten.

Mehr kulturhistorische Bedeutung als wissenschaftlich-technische hat der vierte Vortrag über die „antike Telegraphie“, d. h. die Eilübermittlung von Nachrichten durch Lichtsignale und dergleichen.

Bei den Ausführungen des fünften Vortrags über die „antike Artillerie“ tritt, vielleicht mehr als der Verfasser glauben möchte, hervor, daß nicht jede theoretisch erdachte Versuchskonstruktion auch praktische Brauchbarkeit besitzt. Die großen leistungsfähigen Wurfgeschütze sind übersichtlich durchkonstruierte Maschinen[1]). So komplizierte Apparate, wie das „antike Maschinengewehr“ oder die Windbüchse, bei denen leider auch die Beschreibung des Verf. nicht sehr durchsichtig ist, dürften sich in der Praxis kaum bewährt haben. Das gleiche gilt von der Dampfkanone, die dem Archimedes zugeschrieben wird. Ihre Zeit kam erst mit dem Schießpulver.

Der sechste Vortrag über die antike Chemie

1) Die Maße der Pfeile werden vom Verf. auf $^1/_{100}$ mm genau angegeben! Eine solche Präzisionsarbeit wird auch der Verf. wohl nicht für erforderlich halten.

zeigt den Verf. als Philologen. Er beginnt mit der Erklärung des Namens „Chemie" und schließt daran eine ausführliche Besprechung der antiken Quellenschriften über Chemie und Alchemie.

Neu hinzugefügt ist in dieser zweiten Auflage der siebente Vortrag über die antiken Uhren. Er ist ziemlich umfangreich, nimmt er doch fast ein Drittel des ganzen Buches ein. Die rohe Zeitbestimmung nach der Länge des Schattens des menschlichen Körpers, mit der man sich zur Not im bürgerlichen Leben behalf, sehen wir verfeinert durch die Einführung des auf horizontaler Ebene senkrechten Gnomons, der einfachsten Form der Sonnenuhr. Ihre theoretische Durchbildung erfordert aber Hilfsmittel, über die man in jener Frühzeit nicht verfügte. Bereits die Babylonier hatten daher gelehrt, den Schatten nicht auf einer Ebene, sondern auf einer Halbkugel aufzufangen, die gewissermaßen ein Abbild der Halbkugel des Himmels vorstellt. Auch hier blieb die Einrichtung für den praktischen Gebrauch noch schwierig genug, da die Alten die beiden durch Sonnenaufgang und -untergang getrennten Zeiträume des Tages je für sich in zwölf gleiche Teile teilten, so daß die Länge der Tages- und Nachtstunden mit der Jahreszeit wechselte. Der Verf. führt die mannigfachen Konstruktionen dieser Uhren vor. Die Modelle der in späterer Zeit benutzten „ebenen" Sonnenuhren würden leichter verständlich werden, wenn ihnen einige Worte über das mathematische Prinzip beigefügt wären.

Weiter schildert der Vortrag die Entwicklung der Wasseruhr. Dabei berichtet der Verf. auch über seinen Versuch, die von Plato im Garten der Akademie aufgestellte Werkuhr zu rekonstruieren[1]). Die Schilderung der hohen Vervollkommnung der Wasseruhren, deren Genauigkeit bis zur Brauchbarkeit für astronomische Zwecke gesteigert werden konnte, und ihre Ausgestaltung mit Zeigerwerken und Automaten leitet über zum Schluß des Vortrags, wo die astronomische Stadtuhr von Salzburg und die Heraklesuhr von Gaza, ein Vorbild der Kunstuhren des Mittelalters, besprochen werden.

Der reiche Inhalt des Buches wird im anspruchslosen Plauderton vorgetragen. Gewiß wird jeder, der Sinn für die geschichtliche Entwicklung hat, an dem Buche, seine Freude haben, zumal es vorzüglich ausgestattet und mit zahlreichen Abbildungen und einer Anzahl Tafeln geschmückt ist.
G. Prange.

1) Leider ist ihm bei der Beschreibung ein kleines Versehen untergelaufen. Der durch den Kapselheber bewirkte dauernde Wasserzufluß erzeugt nicht einen hohen Überdruck, wie er meint, sondern treibt nur einen dauernden Luftstrom durch die Pfeife. Auch der Vergleich mit der Werkuhr des Leonardo da Vinci scheint nicht richtig, da bei dieser wohl das Prinzip der hydraulischen Presse verwendet ist.

A. March, Theorie der Strahlung und der Quanten. gr. 8⁰. V u. 182 Seiten. Mit 36 Figuren. 1. Auflage. Leipzig, J. A. Barth. 1919. M. 12.—, geb. M. 14.—, dazu Teuerungszuschläge des Verlags.

Trotzdem die Entwicklung der Planckschen Quantentheorie noch nicht vollendet ist, hat sie doch zu ungeheuer vielen Entdeckungen Veranlassung gegeben, so daß der Versuch einer zusammenfassenden Darstellung seitens des Verfassers gerechtfertigt erscheint.

In einem ersten Abschnitt werden die Hauptresultate der thermodynamischen und elektrodynamischen Theorie der Temperaturstrahlung, die in den Gesetzen von Kirchhoff, Stefan-Boltzmann, Wien und Rayleigh-Jeans ihren Inhalt finden, abgeleitet. Es ergibt sich jedoch, um die Ultraviolettkatastrophe zu verhindern, die Notwendigkeit einer neuen Theorie.

Damit gelangen wir im zweiten Abschnitt zur Einführung der Quanten- in die Strahlungstheorie und somit zum Planckschen Strahlungsgesetz (1. und 2. Theorie).

Der dritte Abschnitt behandelt in Kürze einige Anwendungen der Quantentheorie, nämlich die Theorien der spezifischen Wärme isotroper Medien von Einstein und Debye und die Theorie der Rotationsbanden an H_2O, die inzwischen eine weitere Ausarbeitung durch A. Kratzer z. B. erfahren hat; auch gibt Verf. eine Andeutung der Theorie der spezifischen Wärme des H_2 nach Ehrenfest. Auch hier sind inzwischen die Schwierigkeiten überwunden.

Im vierten Abschnitt entwickelt Verf. die Quantentheorie der Spektrallinien, beschränkt sich dabei auf die Bohrsche Theorie der Wasserstoffserie, der Röntgenspektra, die Sommerfeldsche Theorie der Feinstruktur und den Starkeffekt, ohne allgemeinere Seriengesetze, den Zeemaneffekt und wichtige Fragen der Intensitätsverhältnisse und Leuchtdauer von Spektrallinien zu berühren. Auch fehlt das Bohrsche Analogieprinzip.

Im letzten Abschnitt geht Verf. näher ein auf die Beziehungen zwischen der Quantentheorie und Thermodynamik indessen auch ohne tiefere Fragen, wie z. B. die der chemischen Konstante der Gase, zu erledigen.

Alles in allem können wir behaupten, daß es Verf. gelungen ist, in allgemein verständlicher Weise den Studierenden in die Fragen der Strahlungstheorie und in das Wesen der Quanten einzuführen.
H. Falkenhagen.

Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1920/21.

Technische Hochschule Berlin. Cranz: Ausgewählte Kapitel aus der angewandten Physik. — **Grunmach:** Magnetische und elektrische Maßeinheiten und Meßmethoden; Physikalische Maßbestimmungen und Meßinstrumente; Physikalische Übungen; Ausgewählte physikalische Aufgaben. — **Kalischer:** Die physikalischen Grundlagen der Elektrotechnik; Grundzüge der Potentialtheorie und ihre Anwendung in der Elektrizitätslehre; Elektrische Schwingungen und drahtlose Telegraphie. — **Korn:** Ausgewählte Kapitel der Elastizitätstheorie. — **Krigar-Menzel:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus; Theorie der Wärme; Thermodynamik. — **Kurlbaum:** Experimentalphysik; Physikalische Übungen; Ausgewählte physikalische Aufgaben. — **Berndt:** Radioaktivität. — **Felgentraeger:** Die Konstruktion der Spiegel- und Linseninstrumente. — **Fuchs:** Über das Gleichgewicht und die allgemeine Bewegung des Flugzeugs. — **Gehlhoff:** Physikalische Grundlagen der Beleuchtungstechnik. — **Kassner:** Wetterkunde. — **Kock:** Hochspannungserscheinungen und Messungen; Drahtlose Telegraphie und Hochfrequenztechnik. — **Lichtenstein:** Funktionentheorie I: Einführung in die Theorie, Zusammenhang mit den technischen und physikalischen Problemen. — **Luyken:** Der Erdmagnetismus und seine Anwendung. — **Möller:** Schwingungsprobleme unter besonderer Berücksichtigung der Fernsprechtechnik und drahtlosen Telegraphie. — **Petzoldt:** Die Relativitätstheorie nach ihrer erkenntnistheoretischen Seite. — **Pirani:** Einführung in die theoretische Behandlung chemischer und physikalischer Probleme mit besonderer Berücksichtigung

graphischer Verfahren. — **Weidert**: Die optischen Instrumente und deren theoretische Grundlagen. —

Universität Breslau. Lummer: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme; Physikalisches Kolloquium; Physikalisches Praktikum. — **Schaefer**: Mechanik der Kontinua: Elastizität und Hydrodynamik, mit Übungen; Ausgewählte Kapitel der höheren Dynamik; Theoretisch-physikalisches Kolloquium über Tagesfragen. — **Waetzmann**: Drahtlose Telegraphie. — **Ladenburg**: Physik der Röntgenstrahlen und Bau der Atome. — **Buchwald**: Grundlagen der elektromagnetischen Lichttheorie. —

Technische Hochschule Breslau. Lummer: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme; Physikalisches Praktikum. —

Technische Hochschule Darmstadt. Schering: Allgemeine Physik; Physikalische Übungen; Selbständige Arbeiten aus dem Gebiete der Physik; Mechanische Wärmetheorie; Elektrische Schwingungen und elektrische Wellen: Maxwells Theorie der Elektrizität, mit Versuchen; Besprechung neuerer physikalischer Arbeiten. — **Zeißig**: Allgemeine Physik; Physikalische Meß- und Instrumentenkunde; Seismometrie und Anwendungen; Ausgewählte Kapitel aus der allgemeinen Physik. — **Baerwald**: Allgemeine Elektrotechnik II: Der Aufbau des Atoms und der Materie. — **Limmer**: Photographische Übungen; Photographisches Kolloquium; Grundlagen der Photographie. —

Universität Innsbruck. Schweidler: Experimentalphysik I; Einführung in die messende Physik I; Atmosphärische Elektrizität; Physikalisches Praktikum für Lehramtskandidaten; Wissenschaftliche Arbeiten für Vorgeschrittene. — **Lerch**: Physik für Pharmazeuten. — **Tumlirz**: Theorie der Elektrizität und des Magnetismus; Übungen im mathematisch-physikalischen Seminar. — **Defant**: Allgemeine Meteorologie; Sonnen- und atmosphärische Strahlung. — **March**: Der Bau des Atoms; Röntgenphysik. — **Hammerl**: Elektronentechnik II. —

Technische Hochschule Karlsruhe. Gaede: Physik I; Physikalisches Laboratorium; Anleitung zu selbständigen Arbeiten. — **Peppler**: Praktische Witterungskunde. — **Schachenmeier**: Mathematische Physik; Repetitorium der Physik; Optik. — **Thomälen**: Theorie der Wechselströme, Übungen. —

Bergakademie Clausthal. Valentiner: Physikalisches Praktikum. — **Wallot**: Physikalisches Repetitorium; Physikalische Grundlagen der Wärmetechnik. —

Universität Leipzig. Wiener: Experimentalphysik II: Licht, Magnetismus, Elektrizität; Höhere Physik; Physikalische Übungen; Selbständige physikalische Arbeiten; Physikalisches Kolloquium. — **Des Coudres**: Elektrizität und Magnetismus: Maxwellsche Theorie; Selbständige physikalische Arbeiten für Vorgeschrittene. — **Wenger**: Physik der festen Erde; Methoden und Ergebnisse der modernen synoptischen Meteorologie; Besprechung der jeweiligen Wetterlage; Selbständige Arbeiten; Anleitung zu synoptisch-meteorologischen Arbeiten. — **Scholl**: Elektrotechnisches Starkstrompraktikum, Messungen an Gleich- und Wechselstrommaschinen; Einführung in die Elektrotechnik, zugleich Einführung in das Starkstrompraktikum. — **Marx**: Ionisation durch Radium und Röntgenstrahlen. — **Lilienfeld**: Hochvakuumentladung und Röntgenstrahlerzeugung. — **Jaffé**: Relativitätstheorie. — **Möbius**: Physikalische Schulversuche: Übungen. —

Technische Hochschule Prag. Tuma: Experimentalphysik; Physikalisches Praktikum. — **Koerner**: Thermodynamik. —

Universität Rostock. Heydweiller: Experimentalphysik: Magnetismus, Elektrizität, Wärme; Physikalische Übungen; Physikalisches Seminar; Wissenschaftliche Arbeiten. — **N. N.**: Einführung in die theoretische Physik; Kapillarität; Physikalische Übungen; Wissenschaftlich-physikalische Arbeiten; Physikalisches Seminar. — **Falckenberg**: Elektromagnetische Schwingungen. —

Universität Tübingen. Paschen: Experimentalphysik: Akustik, Wärme, Magnetismus, Elektrizität; Physikalische Anfängerübungen. — **Füchtbauer**: Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, mit Übungen. —

Universität Wien. Lecher: Experimentalphysik, Demonstrationsergänzung; Mittelschul-Eperimentier-Praktikum; Anleitung für wissenschaftliche Arbeiten. — **Jäger**: Elektrizitätslehre; Besprechung neuerer physikalischer Arbeiten. — **Meyer**: Radioaktivität. — **Ehrenhaft**: Grundzüge der elektromagnetischen Theorien. — **Haschek**: Experimentalphysik I: Die Materie. — **Przibram**: Formbildende Kräfte in der anorganischen und organischen Natur. — **Kohlrausch**: Physikalisches Praktikum. — **Thirring**: Allgemeine Relativitätstheorie. — **Mache**: Moderne Probleme der Physik. — **Kohl**: Theorie der Wärmeleitung. — **Sirk**: Quantentheorie. — **Flamm**: Spezielle und verallgemeinerte Relativitätstheorie. — **Kottler**: Neuere Gravitationstheorien. — **Smekal**: Statische Mechanik in moderner Behandlung. — **Exner**: Allgemeine Meteorologie und Klimatologie; Meteorologische und geophysikalische Arbeiten, Besprechung neuerer Arbeiten aus Meteorologie und Geophysik. — **Schmidt**: Die Bewegungserscheinungen in der Luft- und Wasserhülle der Erde. — **Wagner**: Erdmagnetismus. — **Conrad**: Einführung in die physikalische Erdbebenkunde.

Technische Hochschule Wien. Mache: Physik; Ausgewählte Kapitel der Physik; Optik; Moderne Probleme der Physik. — **Flamm**: Physik. — **Aigner**: Physik; Submarine Akustik in Theorie und Praxis. — **Schmidt**: Meteorologie und die wichtigsten Lehren der Klimatologie. —

Tagesereignisse.

Emil Cohnstaedt-Stiftung. Preisausschreiben aus dem Gebiete der Physik. Die Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Frankfurt a. M. stellt folgende Preisaufgabe. „Gefordert werden Untersuchungen über die Dicke der absorbierten Schicht von Gasen an der Oberfläche fester Körper und ihr Einfluß auf physikalische Erscheinungen“. Der ausgesetzte Preis beträgt eintausend Mark. Die Bewerbungsschreiben sind bis zum 30. Juni 1921 bei der Dekanatskanzlei der Universität einzuliefern. Die Verkündigung des Urteils erfolgt bei Gelegenheit des Rektoratwechsels desselben Jahres. Die Fakultät ist nicht verpflichtet, Arbeiten nachzuprüfen, die nicht in einem Institut der Universität Frankfurt entstanden sind. Interessenten erhalten die näheren Bestimmungen in der Dekanatskanzlei.

Der Dekan der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Frankfurt a. M.

Personalien.

(**Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.**)

Habilitiert: An der Universität Leipzig Dr. Felix Kaempf für Physik, an der Universität Berlin Dr. Peter Pringsheim für Physik, an der Universität Heidelberg Dr. Wolfgang Sternberg für Mathematik.

Ernannt: Der Professor der Biochemie an der Universität Toronto A. B. Macallum in gleicher Eigenschaft an die Mc Gill Universität Montreal, Professor Arthur M. Pardee in Washington zum Professor der Chemie an der Universität Vermillion in South Dakota, Dr. Farrington Daniels zum a. o. Professor der physikalischen Chemie der Universität Wisconsin, Dr. J. Kenyon von der Universität Oxford zum Leiter der chemischen Abteilung am Battersea Polytechnikum; der Privatdozent der

Chemie an der Universität Basel Dr. Julius Obermüller zum Leiter der chemischen Abteilung am Forschungsinstitut für Textilindustrie in München-Gladbach, Dr. R. M. Carven in Darlington zum Professor der anorganischen und analytischen Chemie am Royal Technical College in Glasgow, Dr. Victor Henri zum Professor für physikalische Chemie an der Universität Zürich, der Privatdozent an der Universität München Dr. Wilhelm Lenz zum a. a. Professor für theoretische Physik an der Universität Rostock, Dr. G. Howard Cartledge zum Professor der Chemie an der Johns Hopkins Universität, der Privatdozent Dr. Franz Strunz zum a. o. Professor für Geschichte der Naturwissenschaften an der Technischen Hochschule Wien, der Privatdozent an der Universität Berlin Dr. Otto v. Baeyer zum ord. Professor der Physik an der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin, Professor Dr. Karl Thomas vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Arbeitsphysiologie und Privatdozent an der Universität Berlin zum ord. Professor für physiologische Chemie an der Universität Leipzig, der Oberingenieur Franklin Punga in Mülheim/Ruhr zum ord. Professor der Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Darmstadt, der ord. Professor der Experimentalphysik an der Technischen Hochschule Danzig Dr. Friedrich Krüger in gleicher Eigenschaft an der Universität Greifswald, der Professor der Chemie an der Mc Gill Universität Dr. Verron K. Krieble zum Professor der Chemie am Trinity College Hartford Conn., der frühere ord. Professor an der Technischen Hochschule in Aachen, Geh. Regierungsrat Dr. Gustav Rasch zum ord. Honorarprofessor für das Grenzgebiet der Physik und Technik an der Universität Heidelberg, der Privatdozent an der Universität tit. a. o. Professor Dr. Victor F. Hess zum a. o. Professor an der Universität Graz, der Privatdozent an der Universität Wien tit. a. o. Professor Dr. K. W. Fritz Kohlrausch zum ord. Professor der Physik an der Technischen Hochschule in Graz, der tit. ord. Professor Dr. Stefan Meyer zum ord. Professor der Physik an der Universität Wien und zum Leiter des Instituts für Radiumforschung, der a. o. Professor an der Universität Wien Dr. Felix Ehrenhaft zum ord. Professor der Physik an der gleichen Hochschule, der Privatdozent an der Technischen Hochschule Berlin Dr.-Ing. Leon Lichtenstein zum ord. Honorarprofessor für Mathematik ebenda, der Generalsekretär des Verbandes deutscher Elektrotechniker Dr.-Ing. Georg Dettmar zum ord. Professor für Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Hannover, der ord. Honorarprofessor an der Technischen Hochschule Darmstadt Dr. Viktor Blaeß zum ord. Professor für Mechanik ebenda, der Privatdozent an der Technischen Hochschule Darmstadt Dipl.-Ing. Dr. Johann Baerwald zum a.o. Professor der Physik an derselben Hochschule, T. George Madgwick zum Professor für Technologie des Erdöls an der Universität Birmingham, Erling Schreiner zum Dozenten für physikalische und Elektrochemie an der Universität Kristiania, Dr. G. S. Whitey und Dr. R. M. Mc Lean zu Professoren der Chemie an der Mc Gill Universität Montreal.

Berufen: Der ord. Professor der Physik Dr. Erwin Madelung in gleicher Eigenschaft an die Universität Münster i. W.

Verliehen: Dem Privatdozenten für Chemie an der Technischen Hochschule Graz Dr. Viktor Cordier der Titel Professor, den Privatdozenten an der Universität München Dr. Hugo Dingler (Methodik, Unterricht und Geschichte der mathematischen Wissenschaften), Dr. Artur Rosenthal (Mathematik), Dr. Wilhelm Lenz (theoretische Physik) Titel und Rang als a. o. Professor.

Neuer Lehrauftrag: Der a. o. Professor an der Universität Halle Dr. Albert Wigand für Physik der Atmosphäre.

Vom Lehramt zurück: Der Professor der Physik an der Princeton Universität Dr. Edwin F. Northrup wegen Übertritt zur Ajax Electrochimic Coperation in Trenton, N. J., der a. o. Professor der anorganischen Chemie an der Universität von Illinois Dr. Oliver Kamm.

Nobelpreise 1920: Für Physik dem Direktor des internationalen Bureaus für Maße und Gewichte in Breteuil Charles Edouard Guilleaume, für Chemie dem ord. Professor der Chemie an der Universität Helsingfors Adolf Ossian Aschan.

Gestorben: Der ord. Professor der Chemie an der Universität Paris Dr. Armand Chautier, Mitglied der Académie des sciences, der Meteorologe Dr. Max Margulis in Wien, der Professor für anorganische und analytische Chemie an der John Hopkins Universität Harmon N. Morse, der Professor für Agrikulturchemie an der Universität Pisa Dr. Italo Giglioli, der ord. Professor der Physiologischen Chemie an der Universität Basel Dr. Gustav v. Bunge, der Direktor des Hauptlaboratoriums für Radiographie in Paris Dr. Charles Infroid, der frühere Professor der Chemie an der Universität Genf Dr. Emil Ador.

Angebote.

Gut ausgebildeter

Theoretischer Physiker

als Privatassistent gesucht. Bewerbungen unter Einsendung der bisherigen Arbeiten zu richten an

Institut für theoretische Physik
Frankfurt a. M., Robert-Mayer-Str. 2.

Jüngerer

Physiker

möglichst mit abgeschlossener Hochschulbildung und Kenntnissen auf dem Gebiete der **Fernmeldetechnik** als **Assistent** für die Versuchs-Abteilung einer größeren Fabrik in Groß-Berlin gesucht. Angebote m. Lebenslauf, Gehaltsanspr., Zeugnisabschr. u. Eintrittsterm. erb. unter **S. H. 571** an den Verlag der Physikal. Zeitschrift (S. Hirzel) in Leipzig, Königstraße 2.

Oberingenieur

für Verkauf, Laboratorium und Betriebsleitung unserer Abteilung **Elektromedizinischer und Hochfrequenz-Apparate sowie zahnärztlicher Apparate** zu möglichst baldigem Antritt gesucht. Bewerbungen unter Beifügung von Zeugnisabschriften, Gehaltsanspr., Referenzen und möglichst Lichtbild erbeten an

Dr. Erich F. Huth G. m. b. H.,
Berlin SW., Wilhelmstr. 130/132.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Georg Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

Eingegangene Bücher.

(Eingehende Besprechung vorbehalten. Rücksendung nicht besprochener Bücher erfolgt in keinem Falle.)

Angersbach, A., Das Relativitätsprinzip. (Math.-physik. Bibliothek. Bd. 39.) 8⁰. 57 S. m. 9 Figuren im Text. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner. 1920. M. 1.40.

Annuaire pour l'an 1920. kl. 8⁰. VIII, 708 S. Paris, Gauthier-Villars et Cie. 1920. Fr. 4.50.

Aus Natur u. Geisteswelt. 8⁰. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner. Jeder Bd. kart. M. 2.—, geb. M. 2.65. Bd. 64: Börnstein, R., Sichtbare und unsichtbare Strahlen. Dritte, neubearbeitete Auflage von E. Regener. 130 S. Mit 71 Abb. im Text. 1920. Bd. 197: Kowalewski, G., Einführung in die Infinitesimalrechnung. 3. Aufl. 100 S. Mit 19 Fig. im Text. 1919. Bd. 255: Möller, J., Nautik. 2. Aufl. 116 S. Mit 64 Fig. im Text u. 1 Seekarte. 1919. Bd. 284: Grebe, L., Spektroskopie. 2. Aufl. 115 S. Mit 63 Fig. im Text u. auf 2 Tafeln. 1919. Bd. 673: Lindow, M., Integralrechnung. 2. Aufl. 102 S. Mit 43 Fig. im Text u. 200 Aufgaben. 1919. Bd. 708: Prölss, O., Graphisches Rechnen. 104 S. Mit 164 Fig. im Text. 1920.

Bauer, H., Chemie der Kohlenstoffverbindungen. I: Aliphatische Verbindungen. Erster Teil. 3. verb. Aufl. (Sammlung Göschen. Bd. 101.) kl. 8⁰. 132 S. Berlin u. Leipzig, Vereinigung wiss. Verleger. 1919. M. 4.20.

Berndt, G., Physikalisches Wörterbuch (Teubners kleine Fachwörterbücher 5). 8⁰. IV, 200 S. m. 81 Figuren. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner. 1920. Geb. M. 4.— u. 60% Teuerungszuschlag.

Desvallées, H. R., Tables logarithmiques et trigonometriques. 8⁰. XXIV, 72 S. Paris, Gauthier-Villars et Cie. 1920. Fr. 4.—.

Düsing, K., Lehrbuch der Experimentalphysik. 8⁰. XII u. 269 S. m. 385 Abb. Leipzig, Dr. Max Jänecke. 1920. M. 15.60.

Fels, E., Die Verwendung der Sicherheitssprengstoffe in der Land- und Forstwirtschaft. Vortrag. kl. 8⁰. 39 S. München, J. F. Lehmanns Verlag. 1920. Geb. M. 2.50.

Freundlich, E., Die Grundlagen der Einsteinschen Gravitationstheorie. Mit einem Vorwort von A. Einstein. 3. erweiterte und verbesserte Aufl. 8⁰. 96 S. Berlin, Julius Springer. 1920. M. 6.80.

Geiger, H., u. W. Makower, Meßmethoden auf dem Gebiete der Radioaktivität. (Die Wissenschaft, Bd. 65.) 8⁰. 156 S. m. 61 Abb. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1920. Geheftet M. 6.—, geb. M. 10.— u. Teuerungszuschlag.

Grammel, R., Der Kreisel. Seine Theorie und seine Anwendungen. 8⁰. 350 S. m. 131 Abb. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1920. M. 32.—.

Grimsehl, E, Lehrbuch der Physik in 2 Bänden. Erster Band: Mechanik, Wärmelehre, Akustik u. Optik. Vierte vermehrte und verbesserte Aufl., herausgeg. v. W. Hillers u. H. Starke. 8⁰. 1011 S. m. 1049 Figuren im Text, 10 Figuren auf 2 farbigen Tafeln und 1 Titelbild. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner. 1920. Geheftet M. 16.50, geb. M. 18.60.

Haren, R., Aufgabensammlung zur Festigkeitslehre mit Lösungen. (Sammlung Göschen. Bd. 491.) 2., verb. Aufl. kl. 8⁰. 89 S. m. 46 Fig. Berlin u. Leipzig, Vereinigung wiss. Verleger. 1919. M. 4.20.

Jäger, G, Theoretische Physik. I. Mechanik und Akustik. (Sammlung Göschen. Bd. 76.) 5., verb. Aufl. kl. 8⁰. 167 S. m. 24 Fig. Berlin u. Leipzig, Vereinigung wiss. Verleger. 1919. M. 4.20.

Jochmann, E., u. O. Hermes, Grundriß der Experimentalphysik. Neunzehnte Aufl. von P. Spies. 8⁰. 365 S. m.

Physiker mit speziellen Kenntnissen auf dem Gebiet der Röntgenstrahlen und verwandter Erscheinungen für ein physikalisch-medizinisches Forschungslaboratorium gesucht. Bewerbungen an **Dr. med. Fritz M. Meyer, Berlin W. 30,** Motzstr. 9.

Kugelepiskop. D.R.P. 250314.

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S. 42, Prinzessinnenstraße 16

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

Neue optische Spezialinstrumente eigener Konstruktion, Polarisations-, Spektral-, Projektionsapparate, Episkope u. a.

Preislisten kostenlos.